М. Г. ВЕСЕЛОВ

Элементарная квантовая теория атомов и молекул





М. Г. ВЕСЕЛОВ

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено
Министерством высшего и среднего специального образования РСФСР
в качестве учебного пособия
для химических факультетов
государственных университетов



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1962

Веселов Михаил Григорьевич

Элементарная квантовая теория атомов и молекул

Редактор *Л. И. Орлова*

Техн. редактор *Н. А. Кильвейн* Корректор *В. С. Иванова*

Сдано в набор 14/IX 1961 г. Подписано к печати 23/I 1962 г. Бумага $84\times108^1/_{32}$. Физ. печ. л. 6,75. Усл. печ. л. 11.07. Уч.-изд. л. 10,51. Тираж 25000 экз. Т-00925. Цена 42 к. Заказ № 567.

Государственное издательство физико-математической литературы. Москва, В-71, Ленинский проспект, 15.

Ленинградский Совет народного хозяйства. Управление полиграфической промышленности. Типография № 1 „Печатный Двор“ имени А. М. Горького. Ленинград, Гатчинская 26.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

В книге излагается содержание краткого лекционного курса, читаемого автором в течение ряда лет на химическом факультете Ленинградского государственного университета. Целью курса является ознакомление студентов с основными представлениями квантовой механики и ее приложениями в теории атомов и молекул.

Квантовая теория является единственной общей теорией электронных явлений в мире атомов и молекул, — явлений, которые составляют основу более сложных физических и химических процессов. Автор хотел бы лишний раз подчеркнуть, что эта теория, в частности, содержит в себе возможность полного объяснения химических свойств электронных оболочек атомов и молекул. Это иллюстрируется успехами квантовой химии: наряду с огромным кругом физических проблем в квантовой теории получили впервые свое разрешение такие основные вопросы теоретической химии, как природа химической связи, насыщаемость валентностей, связь оптических и химических свойств атомов и молекул, природа активационного барьера в бимолекулярных реакциях, силы межмолекулярного взаимодействия и пр. Квантовая химия представляет собою тот этап развития теоретической химии, о котором неоднократно говорил в свое время знаменитый создатель теории химического строения — А. М. Бутлеров. В своем докладе «Современное значение теории химического строения», прочитанном в общем собрании Русского физико-химического общества 17 апреля 1879 г. *), подводя итоги двадцатилетнего развития теории строения, он отметил феноменологический характер представлений того времени о химической форме движения словами: «...ближе мы не знаем

*) См., например, А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии. Изд. АН СССР, 1951.

еще рода движения, составляющего запас химической энергии, но мы не сомневаемся, что это движение атомам присуще, и то, что мы называем процессом химического соединения, есть изменение в состоянии этого движения». Далее в том же докладе: «Само собою разумеется, что, когда мы будем знать ближе натуру химической энергии, самый род атомного движения, — когда законы механики получат и здесь приложение, тогда учение о химическом строении падет, как падали прежние химические теории, но, подобно большинству этих теорий, оно падет не для того, чтобы исчезнуть, а для того, чтобы войти в измененном виде в круг новых и более широких воззрений».

В настоящее время установлена электронная природа химической формы движения и показано, что процесс химического соединения есть процесс перестройки электронной оболочки, т. е., говоря словами А. М. Бутлерова, есть действительно изменение в состоянии этого движения. Законы этого движения выражает квантовая механика.

Вопросам квантовой химии посвящаются в книге главы третья, четвертая и пятая.

В изложении теории химической связи наибольшее место уделено методу электронных пар, как ближе всего отвечающему привычному химическому понятию валентности.

Вводная глава содержит изложение основных экспериментальных фактов из области атомной физики, связанных с развитием квантовых представлений.

В первой главе автор ставил своей задачей дать представление о принципиальной стороне квантовой механики, не ограничиваясь изложением расчетных методов.

Во второй главе излагаются особенности квантовой теории тождественных частиц, а также теория атома в том минимальном объеме, который нужен для понимания дальнейших глав, посвященных квантовой химии.

В рамках небольшого объема читаемого курса не могли уместиться многие важные для химика вопросы из области квантовой теории физических и химических свойств атомов и молекул, для изучения которых читатель должен обратиться к специальным монографиям.

Автор сердечно признателен проф. М. А. Ельяшевичу, внимательно прочитавшему рукопись и сделавшему ряд существенных замечаний.

Во втором издании книги добавлен новый раздел о методе молекулярных орбит в форме линейной комбинации атомных орбит и расширено изложение метода свободных электронов. Эти вопросы изложены в шестой главе. В рамках элементарной теории автор ограничился изложением этих методов в простейшей форме.

М. Веселов

ВВЕДЕНИЕ

КВАНТЫ СВЕТА И ПЛАНЕТАРНАЯ МОДЕЛЬ АТОМА

Теоретической основой современного учения о строении вещества является квантовая механика, открытию которой предшествовал двадцатилетний период развития квантовых представлений, составляющих так называемую старую квантовую теорию. Краткий исторический обзор этой теории, ее основных идей и недостатков содержится в первых четырех параграфах. Они составляют введение в изучение квантовой механики, тем более необходимое, что многие понятия старой теории сохранили свое значение в современной квантовой механике и широко используются вследствие своей наглядности.

§ 1. Кванты света

Развитие квантовой теории ведет свое начало от гипотезы М. Планка о прерывном характере процессов испускания и поглощения света. Эта гипотеза, выдвинутая в 1900 г., позволила теоретически вывести правильную формулу интенсивности излучения абсолютно черного тела как функции частоты и температуры.

Классическая теория рассматривает процесс излучения как непрерывное испускание электромагнитных волн, характеризуемых частотами колебаний ν и длинами волн λ и распространяющихся со скоростью c. Величины ν, λ и c, как известно, связаны равенством

$$c = \nu\lambda. \tag{1.01}$$

В противоположность классической теории, М. Планк предположил, что электромагнитное излучение испускается и поглощается прерывно, отдельными порциями энергии —

квантами излучения. Энергии ε квантов определяются соответствующими частотами ν по формуле

$$\varepsilon = h\nu, \qquad (1.02)$$

где h — постоянный коэффициент, равный $6{,}62 \cdot 10^{-27}$ *эрг·сек*. Этот, имеющий размерность действия, т. е. размерность энергии, умноженной на время, коэффициент называется теперь постоянной Планка. В дальнейшем мы будем пользоваться круговой частотой ω и постоянной $\hbar$, которые связаны с ν и h формулами:

$$\omega = 2\pi\nu, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}. \qquad (1.03)$$

В этих обозначениях формула (1.02) перепишется в виде

$$\varepsilon = \hbar\omega. \qquad (1.02')$$

В дальнейшем гипотеза Планка была развита в квантовую теорию света в значительной степени трудами А. Эйнштейна. По Эйнштейну, распространение излучения рассматривается как поток летящих со скоростью света c квантов — фотонов. Интенсивность излучения определяется числом фотонов в единице объема. Большим успехом, способствовавшим распространению квантовой теории света, явилось объяснение законов фотоэлектрического явления.

Как известно, это явление, в раскрытии сущности которого и исследовании его свойств главная заслуга принадлежит профессору Московского университета А. Г. Столетову, состоит в испускании электронов поверхностью металла при облучении ее светом. Самую возможность появления фотоэлектронов можно объяснить и с точки зрения электромагнитной волновой теории света. При падении электромагнитной волны на поверхность металла электроны, находящиеся вблизи поверхности в куске металла, должны испытывать силовое воздействие электрического поля волны. При достаточно большой напряженности поля, т. е. при достаточной интенсивности излучения, сила его воздействия на электрон перевесит внутренние силы, удерживающие электрон в металле, и тогда электрон будет вырван наружу. Таким образом, возможность его вырывания с точки зрения волновой теории должна определяться

требованием достаточно большой интенсивности падающего излучения.

В действительности, хотя число вылетающих с поверхности электронов и пропорционально интенсивности излучения, самое явление наблюдается при любых сколь угодно малых интенсивностях. Кроме того, при действии монохроматического света испускание электронов металлом происходит лишь в том случае, если частота излучения превышает некоторую, характерную для каждого металла частоту ω_0. Эти свойства фотоэлектрического явления не могли быть согласованы с классической волновой теорией света.

Исчерпывающее объяснение их дает квантовая теория. Очевидно, при вырывании электрона из металла производится определенная работа A против сил, удерживающих электрон в металле. Каждый квант света, падающий на металл, может передать свою энергию $\hbar\omega$ отдельному электрону. Если полученная электроном энергия $\hbar\omega$ не превышает работу вырывания A, то электрон, поглотивший квант, не сможет вылететь из металла. Характерная частота ω_0 должна определяться равенством

$$\hbar\omega_0 = A. \tag{1.04}$$

Если же энергия кванта $\hbar\omega$ превышает величину A, то поглотивший энергию кванта электрон вылетит из металла с некоторой скоростью v. Часть поглощенной им энергии израсходуется на работу вырывания, а остаток будет составлять кинетическую энергию $\frac{m_e v^2}{2}$. Закон сохранения энергии приводит к уравнению

$$\hbar\omega = A + \frac{m_e v^2}{2}, \tag{1.05}$$

которое было предложено Эйнштейном в 1905 г. для объяснения закономерностей фотоэлектрического явления.

Проведенные Р. А. Милликеном измерения скорости v вылетающих электронов подтвердили справедливость этого уравнения. Наиболее точные измерения этого рода были затем выполнены в Ленинградском университете П. И. Лукирским и С. С. Прилежаевым. Результаты измерений последних используются для установления численного значения постоянной $\hbar$ и заряда электрона e.

Пропорциональность между числом вылетающих электронов и интенсивностью света становится очевидной как пропорциональность между числами падающих квантов и выбитых электронов.

Наличие светового давления, доказанное весьма тонкими и остроумными опытами известного создателя московской школы физиков П. Н. Лебедева, заставляет приписать световым волнам количество движения. При развитии квантовой теории света это привело Эйнштейна к заключению, что квант света, фотон, наряду с энергией, обладает количеством движения **p**. Направление вектора **p** совпадает с направлением распространения световой волны, а его величина определяется частотой ω по формуле

$$p = \frac{\hbar\omega}{c}. \qquad (1.06)$$

Воспользовавшись связью между частотой ω и длиной волны λ, согласно выражениям (1.01) и (1.03), мы можем переписать формулу (1.06) в виде

$$p = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}. \qquad (1.06')$$

Подтверждением этих выводов явилось открытое А. Комптоном в 1923 г. увеличение длины волны рентгеновых лучей при рассеянии их на электронах и зависимость этого увеличения от угла рассеяния. С точки зрения квантовой теории света в основе процесса рассеяния лежит элементарный акт столкновения электрона и фотона. Отдача доли энергии светового кванта электрону при столкновении влечет за собою, согласно формуле (1.02), уменьшение частоты и, следовательно, увеличение длины волны рассеянного излучения. Пользуясь законами сохранения энергии и количества движения сталкивающихся частиц, приняв для энергии и количества движения фотона выражения (1.02) и (1.06), можно вывести формулу, дающую зависимость изменения $\Delta\lambda$ длины волны излучения от угла рассеяния (рис. 1):

$$\Delta\lambda = \frac{4\pi\hbar}{m_e c}\sin^2\frac{\theta}{2}. \qquad (1.07)$$

Экспериментальные исследования полностью подтверждают эту формулу.

Квантовая природа света иллюстрируется также наглядными опытами, выполненными в начале тридцатых годов в Ленинграде академиком С. И. Вавиловым с сотрудниками. В этих опытах наблюдались непосредственно глазом квантовые флуктуации светового потока очень слабой интенсивности.

Существует большое количество явлений, происходящих при взаимодействии света с веществом, которые не объяснимы с точки зрения волновой теории света и подтверждают квантовые представления. С другой стороны, напомним, что большой круг давно известных явлений, связанных с интерференцией, дифракцией и поляризацией света, полностью объясняется на основе представлений о волновом характере распространения света. Дальнейшие исследования показали, что корпускулярно-волновая двойственность лежит в самой природе вещей.

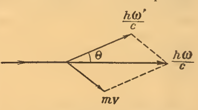


Рис. 1. Сохранение количества движения в явлении Комптона.

В различных явлениях, определяемых условиями опыта, мы наблюдаем или корпускулярные или волновые свойства света, так что эти свойства не вступают в противоречие между собою и лишь одни дополняют другие. Поэтому, в зависимости от характера явления, мы можем пользоваться или волновыми или корпускулярными представлениями о свете. В современной квантовой теории электромагнитного поля удается синтезировать корпускулярные и волновые представления, хотя с точки зрения классических наглядных понятий они кажутся нам противоречивыми.

§ 2. Планетарная модель атома

Дальнейшее развитие идеи квантов связано с построением атомной теории, в которой существенную роль играет постоянная Планка. Предварительно остановимся на обосновании современной модели атома и на оптических свойствах последнего.

Планетарная модель атома, сохранившая свое значение и в настоящее время, предложена Э. Резерфордом в 1911 г. на основании опытов по рассеянию быстрых α-частиц при прохождении их сквозь тонкие металлические слои. При прохождении α-частицы через вещество она изменяет направление движения в результате взаимодействия с заряженными частицами атома. Это изменение направления наблюдалось методом сцинтилляций, основанным на том, что α-частица, падающая на фосфоресцирующий экран, вызывает световую вспышку, видимую при помощи лупы. С помощью этого метода Резерфорд определял количество α-частиц, рассеянных на различные углы, помещая фосфоресцирующий экран на пути рассеянных частиц. Оказалось, что подавляюще бо́льшая доля частиц проходила сквозь тонкий слой вещества, испытывая лишь малые отклонения от первоначального направления. Приблизительно одна сотая процента всех частиц рассеивалась под углами, превышающими 90°, т. е. поворачивала обратно.

При истолковании этих результатов надо иметь в виду, что отрицательно заряженные составные части атома, электроны, не могут оказать заметного влияния на движение быстрых α-частиц, так как масса электрона приблизительно в 7000 раз меньше массы α-частицы. Следовательно, заметные отклонения вызываются столкновениями с положительно заряженной тяжелой частью атома. Из распределения рассеянных частиц по углам Резерфорд заключил, что эта тяжелая часть занимает очень малый объем, образуя ядро атома, вокруг которого движутся электроны. Объем атома определяется объемом области, занимаемой электронами, линейные размеры которой по порядку величины равны 10^{-8} *см*, в то время как линейные размеры ядра имеют порядок величины не больше 10^{-12} *см*.

Дальнейшие исследования, выполненные сотрудниками Резерфорда, показали, что отклонение α-частиц вызывается кулоновой силой, происходящей от заряда eZ, где Z — порядковый номер атома рассеивающего вещества в периодической системе Менделеева, а e — электрический заряд, равный по абсолютной величине заряду электрона. Отсюда было установлено, что число электронов, находящихся в нейтральном атоме и компенсирующих положительный заряд eZ ядра, равняется порядковому номеру Z элемента.

Далее необходимо было потребовать, чтобы эта экспериментально обоснованная модель атома объясняла с помощью известных законов механики и учения об электричестве другие атомные явления, и, прежде всего, происхождение и структуру оптических спектров излучения и поглощения. Спектроскопические исследования показывают, что атомные спектры, т. е. спектры изолированных атомов, например атомов одноатомного газа или паров металла, состоят из большого числа отдельных линий, соответствующих различным длинам волн, т. е. имеют, как говорят, линейчатый характер. Интенсивности спект-

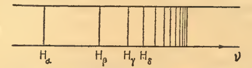


Рис. 2. Расположение спектральных линий серии Бальмера.

ральных линий могут изменяться в зависимости от способа получения излучения, но длины волн или частоты линий являются характерными для данного газа. Однозначная связь между частотами спектра излучения и химической индивидуальностью атома, установленная Кирхгофом и Бунзеном еще в 1859 г., лежит в основе спектрального химического анализа.

Расположение отдельных спектральных линий в атомных спектрах обнаруживает некоторые закономерности. Исследованиями ряда ученых конца XIX и начала XX вв. было установлено, что совокупность линий атомного спектра может быть разбита на отдельные группы линий — серии. Спектральные линии каждой серии могут быть перенумерованы, и тогда положение отдельных линий внутри серии определяется их порядковым номером.

На рис. 2 представлена одна из серий водородного спектра, лежащая в видимой части и называемая серией Бальмера. Частоты ν отдельных линий этой серии определяются формулой

$$\nu = Rc\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right). \qquad (2.01)$$

Здесь R — так называемая постоянная Ридберга, равная $109\,677{,}76 \pm 0{,}05$ $см^{-1}$. Принимая для n целочисленные значения, начиная с трех, т. е. 3, 4, 5, ... и т. д. до бесконечности, мы получим по этой формуле частоты всех линий серии, начиная с первой и кончая определенным пределом ν_∞, дающим границу серии со стороны больших частот. Аналогичными формулами

$$\nu = Rc\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n > k, \tag{2.02}$$

определяются частоты линий других серий спектра водородного атома. Большое число знаков, с которым определена постоянная Ридберга, говорит о точности сериальных формул.

Здесь существенно отметить, что частоты выражаются разностями двух членов, которые были названы термами. Оказалось, что различные термы, участвующие в образовании линий данной серии, могут давать начало новым сериям (комбинационный принцип Ритца).

Таким образом, спектральным линиям соответствуют парные сочетания термов и потому многообразие частот может быть сведено к меньшему многообразию термов; так, например, из N термов можно образовать $\frac{N(N-1)}{2}$ парных сочетаний, т. е. $\frac{N(N-1)}{2}$ различных частот.

Возвратимся к модели атома Резерфорда. Рассматривая поведение электрона в кулоновом поле ядра согласно законам классической механики, мы прежде всего обнаруживаем сходство этой задачи с задачей о движении планеты в поле притяжения Солнца. В обоих случаях мы имеем силу притяжения, обратно пропорциональную квадрату расстояния между притягивающимися телами. Замкнутой траекторией движения в этом случае будет эллипс или, в частном случае, окружность. Отличие атомной задачи состоит в том, что электрон, как и всякая заряженная частица, двигающаяся с ускорением, должен излучать электромагнитные волны согласно классическим законам электродинамики. В случае периодического движения заряда с определенной частотой излучаемая им волна должна быть монохроматической, и ее частота должна равняться

частоте механического движения. Электрон, находящийся под действием силы притяжения, обладает ускорением и, следовательно, должен излучать. Излучение должно приводить к непрерывному уменьшению энергии электрона, так что эллиптическая траектория в действительности не может сохраниться, а превращается в спираль, заканчивающуюся падением электрона на ядро. Такое движение по спирали должно было бы происходить с непрерывно изменяющейся частотой обращения в течение времени порядка 10^{-8} *сек.*

Итак, по классическим законам атом Резерфорда должен быть неустойчив и в течение краткого времени своего существования должен излучать непрерывный спектр. Все это находится в резком противоречии с наблюдаемыми линейчатыми спектрами атомов и с тем фактом, что атом представляет собой устойчивое образование, существующее сколь угодно долгое время. Конечно, при таком положении вопроса не может быть и речи об объяснении спектральных закономерностей.

§ 3. Теория атома Бора

Модель атома, предложенная Резерфордом, основана на бесспорных экспериментальных данных и вытекает из них довольно однозначно. С другой стороны, законы классической физики в применении к этой модели приводят к следствиям, которые находятся в противоречии с опытом. Для разрешения этих противоречий необходимо было изменить законы классической теории атома. Временным компромиссным решением затруднений явилась квантовая теория атома, начало которой было положено в 1912 г. Н. Бором.

Исходя из теории световых квантов и опытных данных о свойствах атома, Бор установил два основных положения теории атома: существование стационарных состояний и условие частот излучения. Первое из них гласит, что атом может существовать без излучения в определенных стационарных состояниях, каждое из которых характеризуется значением энергии E. Условие частот состоит в том, что поглощение или испускание света происходит квантами в результате перехода атома из одного стационарного

состояния в другое. В согласии с законом сохранения энергии частоты спектра поглощения или испускания определяются совокупностью уравнений

$$E_n - E_k = \hbar\omega_{nk}, \tag{3.01}$$

где E_n и E_k — энергии стационарных состояний, переход между которыми сопровождается поглощением или испусканием кванта $\hbar\omega_{nk}$.

Существование дискретных стационарных состояний непосредственно доказывается опытами Д. Франка и Г. Герца. В этих опытах измерялась сила тока, которая создавалась электронами, вылетающими из накаливаемой нити и проходящими определенную разность потенциалов в сосуде, содержащем атомы какого-нибудь элемента в газообразном состоянии. Первые опыты производились с парами ртути. Зависимость силы тока I от разности потенциалов V представилась кривой, изображенной на рис. 3.

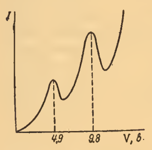


Рис. 3. Результаты опытов Франка и Герца с пропусканием электронов сквозь пары ртути.

Электрон, прошедший ускоряющую разность потенциалов V, приобретает энергию eV в виде кинетической энергии $\frac{m_e v^2}{2}$. Поэтому, на основании уравнения

$$\frac{m_e v^2}{2} = eV \tag{3.02}$$

кинетическую энергию электрона (а иногда и скорость) выражают в электрон-вольтах, разумея под этим разность потенциалов, пройдя которую электрон приобрел бы данное значение кинетической энергии (и соответствующее значение скорости). Электрон-вольт, как единица энергии, часто используется в атомной физике.

При прохождении через сосуд с газом электроны сталкиваются с атомами этого газа. При обычном упругом столкновении вследствие большого различия масс сталкивающихся частиц электрон меняет направление движения без потери энергии. Другой тип столкновений состоит

в том, что в результате его электрон передает свою энергию атому, который при этом переходит в возбужденное состояние. Пока скорость, приобретенная электроном, меньше величины, соответствующей 4,9 *эв*, он практически не теряет своей энергии при столкновении с атомами ртути, и увеличение разности потенциалов в пределах до 4,9 *в* влечет за собою увеличение силы тока. При достижении энергии в 4,9 *эв* столкновения происходят неупругим образом, электроны теряют скорость, и сила тока резко падает. Второе падение силы тока происходит при $V = 9{,}8$ *в*, когда один электрон может испытать на своем пути два неупругих столкновения. То обстоятельство, что первое падение происходит при $V = 4{,}9$ *в*, и указывает, что разность энергий основного и первого возбужденного стационарных состояний ртути равна 4,9 *эв*. Разность потенциалов 4,9 *в* определяет, как говорят, потенциал возбуждения ртути. При тщательном проведении опытов обнаруживаются и другие возбужденные стационарные состояния. При $V = 10{,}4$ *в* происходят неупругие столкновения с ионизацией атомов ртути. Это означает, что для ионизации атома ртути, т. е. для вырывания электрона из атома, требуется энергия в 10,4 *эв*. Эту величину называют потенциалом ионизации ртути. Существование дискретных стационарных состояний и доказывается дискретностью значений поглощаемой атомом энергии.

В установлении основных положений теории атома Бор порвал с классической электродинамикой, хотя и не дал теоретического обоснования своих постулатов. Последнее удалось лишь в современной квантовой теории.

Предполагая в развитие модели атома, что стационарные состояния осуществляются в форме движения электронов по круговым орбитам, Бор сформулировал условие отбора стационарных состояний в виде математического дополнительного требования, налагаемого на кинематические характеристики движения:

$$m_e v r = n\hbar. \qquad (3.03)$$

Здесь m_e — масса электрона, v — скорость его движения, r — радиус орбиты, а n — квантовое число, которое должно принимать только положительные целые значения 1, 2, 3 и т. д. Приняв это квантовое условие для

одноэлектронного атома с зарядом eZ ядра и пользуясь далее законами классической механики, можно выразить радиусы орбит и скорости движения электрона через квантовое число n и постоянные $\hbar$, e, m_e и Z.

Действительно, добавив к (3.03) уравнение, выражающее равенство центробежной силы и силы кулоновского притяжения электрона к ядру

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2 Z}{r^2}, \tag{3.04}$$

мы можем разрешить их относительно v и r. Для этого перепишем (3.04), умножив его на r^2, в виде $m_e v^2 r = e^2 Z$. Далее, разделив его левую и правую части соответственно на левую и правую части (3.03), получаем

$$v_n = \frac{e^2 Z}{n\hbar}. \tag{3.05}$$

Значок n внизу означает принадлежность к орбите с квантовым числом n. Подставляя полученное для скорости v_n выражение в (3.03), можем получить формулу для радиуса n-й орбиты:

$$r_n = \frac{n^2\hbar^2}{m_e e^2 Z}. \tag{3.06}$$

Потенциальная энергия U кулоновского притяжения электрона к ядру с зарядом eZ выражается формулой

$$U = -\frac{e^2 Z}{r}.$$

Здесь отрицательный знак характеризует притяжение. Для полной энергии E_n, представляющей сумму кинетической и потенциальной энергий электрона на n-й орбите, с помощью (3.05) и (3.06) получаем следующее выражение:

$$E_n = \frac{m_e v_n^2}{2} - \frac{e^2 Z}{r_n} = -\frac{m_e e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}. \tag{3.07}$$

Основное стационарное состояние атома есть состояние с минимальной энергией и соответствует наименьшему возможному значению $n = 1$. Оно же, согласно (3.05) и (3.06), соответствует наибольшей скорости и наименьшему радиусу орбиты. Используя численные значения постоян-

ных $\hbar$, e и m_e, мы получаем для основного состояния атома водорода ($Z = 1$):

$$v_1 = 2{,}19 \cdot 10^8 \text{ см/сек}, \quad r_1 = 0{,}529 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

$$E_1 = -0{,}218 \cdot 10^{-10} \text{ эрг} = -13{,}6 \text{ эв} = -312 \text{ ккал}.$$

Таким образом, скорость электрона на первой орбите оказывается в 137 раз меньше скорости света.

В предыдущем рассмотрении молчаливо предполагалось, что ядро атома неподвижно. На самом деле ядро атома, обладая конечной, хотя и большой по сравнению с электроном, массой M, испытывает ускорение под влиянием силы притяжения к электрону. Учет этого ускорения может быть произведен во всех предыдущих формулах простой заменой истинной массы электрона m_e на так называемую приведенную массу m, которая определяется формулой

$$m = \frac{m_e M}{m_e + M} = m_e \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}}. \tag{3.08}$$

Как видно, пренебрежение этим обстоятельством вносит малую относительную погрешность порядка отношения масс $\frac{m_e}{M}$. Поступательное движение атома в целом может происходить с любой скоростью и не сказывается на предыдущих формулах.

Переход атома из состояния с бо́льшей энергией в состояние с меньшей энергией, т. е. переход электрона с орбиты более удаленной на менее удаленную, сопровождается, согласно (3.01) и (3.07), излучением кванта света с энергией

$$\hbar\omega_{nk} = E_n - E_k = \frac{me^4Z^2}{2\hbar^2}\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right). \tag{3.09}$$

Нетрудно видеть, что эта формула совпадает с эмпирической сериальной формулой (2.02), если постоянную Ридберга отождествить с коэффициентом, составленным из постоянных $\hbar$, e и m при $Z = 1$:

$$\mathrm{R} = \frac{me^4}{4\pi c\hbar^3}. \tag{3.10}$$

Теоретически вычисленное по этой формуле значение R действительно полностью совпало с опытным значением, что и явилось главным доводом в пользу теории.

В частном случае серии Бальмера ее линии появляются при переходах электрона на вторую орбиту с орбит более удаленных. Аналогично объясняется происхождение всех других наблюдаемых серий водородного спектра. На рис. 4 наглядно представлена схема энергетических уровней атома водорода и переходов между ними. Горизонтальными линиями нанесены на шкале энергий уровни, соответствующие различным квантовым числам. Вертикальные стрелки указывают переходы между ними; длины стрелок дают представление о разностях энергий, т. е. о частотах линий. Совокупность переходов на первый уровень соответствует в спектре излучения серии Лаймана, переходы на второй уровень соответствуют серии Бальмера и т. д. Переходы, соответствующие возбуждению атома, на подобных схемах обозначаются стрелками, направленными снизу вверх. Значение $n = \infty$ определяет границу между сплошными и дискретными уровнями. Переход электрона в область сплошных значений энергии означает вылет электрона из атома с некоторой кинетической энергией, т. е. ионизацию атома; обратный процесс будет рекомбинацией иона с электроном. Минимальная энергия, нужная для перехода электрона в область сплошного спектра из основного состояния, будучи выражена в электрон-вольтах, определяет потенциал ионизации, равный для водорода 13,6 *в*.

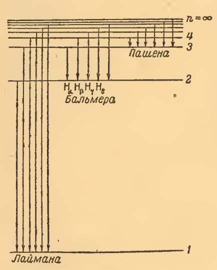


Рис. 4. Схема энергетических уровней атома водорода и происхождение спектральных серий.

Следующим шагом квантовой теории атома было предложенное А. Зоммерфельдом обобщение квантовых условий на эллиптические орбиты.

В случае круговых орбит квантовое условие (3.03) Бора выражает собою квантование момента количества движения электрона или, как иногда его называют, вращательного момента. Действительно, стоящее в левой части произведение количества движения mv на плечо r есть момент количества движения, который по условию должен равняться целому кратному $\hbar$. При движении электрона на заданной круговой орбите его положение определяется одной координатой, например, полярным углом φ. При движении по эллипсу расстояние r до ядра наряду с углом φ также является переменной величиной.

Зоммерфельд заменил условие Бора двумя условиями для эллиптических орбит, введя соответственно два квантовых числа: радиальное n_r и азимутальное n_φ. Азимутальное квантовое число n_φ определяло, как и квантовое число n Бора, момент количества движения электрона. Формула для энергии сохранила прежний вид (3.07) с тем отличием, что входящее в нее квантовое число n было суммой чисел n_r и n_φ. Эта сумма

$$n = n_r + n_\varphi$$

была названа главным квантовым числом. Различные сочетания чисел n_r и n_φ при заданной их сумме соответствовали движению по эллипсам различной вытянутости, но при одной и той же энергии.

Все предпринимаемые далее попытки распространить правила квантования на атомы с несколькими электронами и построить их количественную теорию были безуспешными. Направление развития теории, в котором был достигнут наибольший успех, состояло в переносе качественных представлений теории атома водорода на более сложные атомы. На этом пути было достигнуто понимание многих свойств оптических и рентгеновых спектров и периодического закона Менделеева.

Объяснение частот характеристических рентгеновых лучей в принципе не отличается от объяснения оптических спектров. Различие состоит лишь в том, что рентгеновские кванты обладают значительно большей энергией

и появляются при переходах в тяжелых атомах, где, благодаря большим Z, разности энергий орбит, близко расположенных к ядру, становятся очень большими. Сравнение частот рентгеновых лучей у разных атомов действительно обнаруживает квадратичную зависимость от Z и, вследствие этого, дает надежный способ определения порядковых номеров в системе Менделеева.

§ 4. Магнитные свойства атомов и спин электрона

Представление об электронных орбитах в атоме явилось также основой наглядного объяснения магнитных свойств атома. Этот вопрос связан с введением так называемого пространственного квантования, являющегося дальнейшим обобщением правил квантования орбит.

Вслед за переходом от круговых орбит к эллиптическим естественно распространить квантование и на третью степень свободы электрона; положение его в пространстве определяется тремя координатами. Введение соответственного третьего условия квантования в конечном счете выражается в том, что плоскость электронной орбиты может ориентироваться по отношению к заданному направлению в пространстве лишь несколькими способами. Эти различные ориентации определяются из того условия, что проекция момента количества движения на заданное направление может принимать лишь значения, кратные $\hbar$. Целое число m, определяющее кратность, называется магнитным квантовым числом и может быть одним из $2n_\varphi + 1$ чисел ряда n_φ, $n_\varphi - 1$, ..., 0, -1, -2, ..., $-n_\varphi$. Таким образом, вместе с квантованием величины момента количества движения квантуется его проекция на заданное направление (пространственное квантование).

Наличие момента количества движения заряженной частицы влечет за собою существование магнитного момента. Напомним некоторые сведения из учения об электричестве и магнетизме. Пусть стержень длиною l намагничен так, что магнитные заряды его полюсов равны $+q$ и $-q$. Если поместить его в магнитное поле напряженностью $\mathscr{H}$, то на его полюсы будут действовать силы $\mathfrak{f}_1$ и $\mathfrak{f}_2$ (рис. 5). В однородном поле эти силы равны по величине и обратны по знаку и потому их действие создает лишь вращающий

момент, стремящийся повернуть магнит по полю. Следовательно, магнит будет обладать потенциальной энергией в магнитном поле. Как момент силы, так и потенциальная энергия магнита зависят, очевидно, от произведения величины заряда q на длину l магнита, от напряженности $\mathscr{H}$ поля и от угла между магнитом и полем. Произведение $q \cdot l$ дает величину магнитного момента μ, направление которого условно принимается от отрицательного заряда к положительному. Проекция магнитного момента на направление поля определяет потенциальную энергию магнита в заданном поле $\mathscr{H}$.

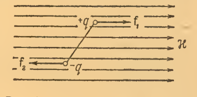


Рис. 5. Магнитный диполь в однородном магнитном поле.

В неоднородном магнитном поле силы $\mathfrak{f}_1$ и $\mathfrak{f}_2$ будут различны по величине и образуют отличную от нуля равнодействующую, которая сообщает магниту поступательное ускорение.

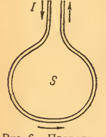


Рис. 6. Проволочный контур с током.

В теории электромагнитных явлений установлено, что поведение плоского контура с током в магнитном поле подобно поведению магнита, направленного перпендикулярно плоскости контура и обладающего магнитным моментом $\mu = I \cdot S$, где I — сила тока в контуре, а S — площадь контура (рис. 6).

Орбита, по которой движется электрон, может рассматриваться как контур тока. Сила тока определяется скоростью движения, длиной орбиты и зарядом электрона. Следовательно, двигающийся по орбите электрон действительно должен обладать магнитным моментом, зависящим от скорости электрона и размеров орбиты. От этих же величин зависит и механический момент количества движения. Элементарный расчет показывает, что магнитный момент μ электрона, вызываемый его движением по орбите, пропорционален моменту количества движения $\mathbf{M}$:

$$\mu = -\frac{e}{2m_e c}\mathbf{M}. \tag{4.01}$$

Действительно, сила тока по определению выражается количеством заряда, проходящего через поперечное сечение проводника в единицу времени, т. е. в данном случае равна заряду электрона e, умноженному на частоту его обращения по орбите

$$I = e\frac{v}{2\pi r}.$$

Так как заряд электрона принято обычно выражать в электростатической системе $CGSE$, то для перехода к $CGSM$-системе надо разделить правую часть этого выражения на скорость света c. Далее, площадь контура $S = \pi r^2$ и отсюда

$$\mu = I \cdot S = \frac{evr}{2c}.$$

Величина механического момента количества движения M равна $m_e vr$ и потому имеем:

$$\mu = \frac{e}{2m_e c} M.$$

Так как оба вектора перпендикулярны плоскости орбиты, то, записав это равенство в векторной форме с учетом отрицательного знака заряда электрона, получим формулу (4.01).

Заметим, что эта формула, выведенная нами для движения электрона по круговой орбите, в действительности справедлива для любого вида движения заряда. Таким образом, квантование момента количества движения влечет за собою и квантование магнитного момента. Наименьшее, отличное от нуля значение первого есть $\hbar$, и отсюда величина наименьшего, отличного от нуля магнитного момента μ_0 определяется, согласно (4.01), выражением

$$\mu_0 = \frac{e\hbar}{2m_e c}. \qquad (4.02)$$

Этот магнитный момент равен приблизительно $0{,}9 \cdot 10^{-20}$ $CGSM$ и называется магнетоном Бора. Проекция магнитного момента на заданное направление, которое мы примем за координатную ось Z, будет выражаться также целым кратным магнетона Бора μ_0:

$$\mu_Z = -\frac{e}{2m_e} M_Z = -\frac{e\hbar}{2m_e c} m = -\mu_0 m. \qquad (4.03)$$

Если поместить атом в магнитное поле, то взаимодействие магнитного орбитального момента с внешним магнитным полем приведет к появлению добавочной потенциальной энергии электрона, величина которой будет зависеть от проекции магнитного момента на направление поля, т. е. от магнитного квантового числа m. Это имеет следствием появление новых энергетических уровней атома в магнитном поле: каждый уровень в магнитном поле расщепится на $2n_\varphi + 1$ подуровней, и в спектре излучения появятся новые линии. Экспериментально наблюдаемое расщепление линий в сильном магнитном поле теоретически было пред-

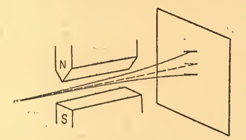


Рис. 7. Расщепление атомного пучка в неоднородном магнитном поле.

сказано еще на основе классической теории Г. А. Лоренцом и впервые показано П. Зееманом (явление Зеемана) в 1896 г.

Кстати заметим, что внешнее электрическое поле также вызывает появление новых уровней энергии и соответствующее, отличное от магнитного, расщепление линий, называемое явлением Штарка (1913).

Пространственное квантование, приводящее к дискретным значениям проекции магнитного момента атома, позднее было доказано непосредственными измерениями в опытах О. Штерна и В. Герлаха (1921). В этих опытах узкий пучок атомов, выделяемый щелью диафрагмы, поставленной на его пути, проходил между полюсными наконечниками электромагнита и падал на экран (рис. 7). Благодаря особой форме наконечников создаваемое ими магнитное поле было резко неоднородным. В отсутствии магнитного поля попадающие на экран атомы осаждались на нем в пре-

делах узкой полосы, дающей изображение щели. Неоднородное магнитное поле действует на магнитные моменты атомов и вызывает их отклонение от первоначального направления движения. Величина отклонения при заданной неоднородности поля должна определяться проекцией магнитного момента на направление поля. При наличии любых возможных ориентаций магнитных моментов отклонения различных атомов также могут быть любыми, и на экране должно получиться размытое изображение щели. В действительности во всех опытах, произведенных с различными атомными пучками, на экране наблюдалось несколько отдельных изображений. Так, например, пучок атомов водорода разделялся магнитным полем на два пучка и давал два изображения щели. Этим доказывалось, что магнитные моменты атомов водорода обладают двумя возможными проекциями магнитного момента на направление поля. Вычисленная при этом из опытных данных величина магнитного момента точно равнялась магнетону Бора.

Результаты Штерна и Герлаха в принципе подтверждают пространственное квантование, но не всегда согласуются с правилами квантования. Так, в том же случае атомов водорода первоначальный пучок, казалось, должен был расщепиться не на два, а на три пучка, соответственно трем возможным проекциям магнитного момента, характеризуемым тремя значениями магнитного квантового числа $m = 1, 0, -1$.

Изучение явления Зеемана в слабых магнитных полях показало также, что наблюдаемое расщепление линий имеет более сложный характер, нежели предсказываемый классической теорией Лоренца и теорией Бора. Наконец, развитие спектроскопической техники позволило обнаружить так называемую тонкую структуру спектральных линий водорода, наблюдаемую в отсутствии внешних полей. Первоначально рассматриваемые как простые, линии спектра водорода оказались дублетами, т. е. состоящими из двух отдельных, близко расположенных линий.

Расщепление компонент тонкой структуры соответствует разностям энергий порядка 0,0005 *эв* и менее.

Дублетная структура линий имеет место также в спектрах одновалентных атомов лития, натрия, калия и др. Ширина дублетов, вообще говоря, увеличивается с увели-

чением порядкового номера атома; так, например, в спектре калия первый дублет главной серии обладает расщеплением около 0,007 *эв*.

Экспериментальные данные, таким образом, свидетельствовали об удвоении числа уровней водородоподобных атомов по сравнению с результатами теории Бора.

Для объяснения совокупности этих явлений Г. Юленбек и С. Гаудсмит в 1925 г. ввели гипотезу о наличии собственного вращения электрона. Величина момента количества движения s собственного вращения, называемого спином, предполагается постоянной и равной $\frac{\hbar}{2}$. В соответствии с правилами пространственного квантования его проекция может иметь одно из двух значений $\pm\frac{\hbar}{2}$, отличающихся между собою на $\hbar$.

Введение гипотезы о спине сопровождалось также предположением о существовании связанного со спином собственного магнитного момента электрона μ_s, равного магнетону Бора. Следовательно, отношение между собственным магнитным и механическим моментами отличается от классического отношения (4.01) численным множителем два, а именно

$$\mu_s = -\frac{e}{m_e c}\,\mathbf{s}. \qquad (4.04)$$

Это необычное соотношение, впрочем, получалось также из опытов Эйнштейна и Гааза над закручиванием стержней при их перемагничении, позволяющих непосредственно вычислить указанное отношение. Благодаря этому же соотношению и удалось качественно объяснить картину сложного расщепления спектральных линий в магнитном поле.

Взаимодействие спинового магнитного момента с орбитальным объясняет происхождение тонкой структуры спектров. Учет энергии этого взаимодействия при двух различных ориентациях спина валентного электрона в магнитном поле, создаваемом орбитальным движением, приводит к удвоению числа уровней в атомах щелочных металлов и водорода. У атомов с двумя или несколькими валентными электронами схема уровней соответственно

усложняется и приводит к наличию мультиплетной структуры спектров.

Идея о том, что мультиплетная структура спектров вызывается магнитными взаимодействиями электронов, была впервые высказана и разрабатывалась еще до гипотезы о спине известным создателем ленинградской оптической научной школы академиком Д. С. Рождественским. Классическая теория вращающегося электрона была разработана Я. И. Френкелем в Ленинграде. Им же получена правильная формула для энергии магнитного спин-орбитального взаимодействия, дающая величину мультиплетного расщепления.

Предположение об электронном спине со всеми его свойствами сохранилось в современной теории и, более того, спин рассматривается наряду с массой и зарядом как одна из постоянных характеристик электрона, а также и всякой другой элементарной частицы. Правда, наглядное представление о спине как о собственном вращении частицы, обладающей конечными размерами, не может быть сохранено в квантовой теории. Впрочем, в этом нет никакой необходимости, так как все свойства спина в современной квантово-механической теории автоматически получаются при учете требований теории относительности для точечного электрона.

Попутно отметим, что ядра атомов также обладают магнитными моментами, которые выражаются в тысячных долях магнетона Бора. Влияние их на энергетические уровни атомов проявляется в сверхтонкой структуре спектральных линий.

ГЛАВА I

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Отдавая должное блестящим результатам теории Бора, отметим все же неудачу попыток создания количественной теории атомов с несколькими электронами. Выяснилось, что на основе правил квантования не удается построить теорию устойчивых орбит даже в случае двухэлектронного атома гелия. Не удалось также создать теорию интенсивностей спектральных линий. Наконец, самые принципы теории, в которых квантовые постулаты противоречиво сочетаются с понятиями классической физики, не могли считаться логически удовлетворительными. Все это приводило к поискам обоснования квантовых постулатов и более совершенной теории атомных явлений. Такой теорией явилась волновая, или квантовая, механика.

§ 5. Волновые свойства частиц и уравнение Шредингера

В 1924 г. Л. де-Бройль в результате теоретических исследований пришел к идее о волновых свойствах частиц и этим положил начало одного из вариантов построения новой теории, названного волновой механикой. Идея де-Бройля может быть выражена коротко следующими словами: движение материальной частицы, обладающей количеством движения p, связано с распространением монохроматического колебания. Длина волны λ этого волнового процесса, называемая теперь длиной волны де-Бройля, определяется количеством движения частицы по формуле

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}. \qquad (5.01)$$

Этим самым корпускулярно-волновая двойственность, имевшая место в учении о свете, была перенесена на частицы

вещества (т. е. на частицы, обладающие массой покоя), что послужило основой развития аналогии между механикой и оптикой *) и привело к открытию волнового уравнения для частиц.

Позднее, в 1927 г., опытами Дэвиссона и Джермера волновые свойства электронов были обнаружены в дифракции электронного пучка, падающего с определенной скоростью на поверхность монокристалла. Для электронов небольшой энергии поверхность кристалла являлась плоской дифракционной решеткой и электроны рассеивались преимущественно в некоторых направлениях в соответствии с предсказаниями теории дифракции волн. Количественные измерения полностью подтвердили формулу (5.01) де-Бройля.

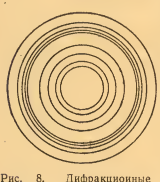


Рис. 8. Дифракционные кольца при прохождении электронов сквозь металлическую пластинку.

В том же 1927 г. Г. Томсоном в Англии и П. С. Тартаковским в СССР были получены снимки дифракционных колец при прохождении электронов сквозь металлическую пластинку (рис. 8). В настоящее время электронография применяется наряду с рентгенографией для анализа строения молекул и кристаллов.

В дальнейшем формула (5.01) была проверена и подтверждена в явлениях дифракции более тяжелых частиц — атомов и молекул.

Открытие волновых свойств вещества лишний раз обнаружило недостаточность и ограниченность классической теории движения частиц — механики Ньютона. Корпускулярно-волновая природа вещества требует пересмотра старых понятий и представлений о движении частиц. Так, в опытах, где проявляются волновые свойства частиц, становится неприменимым понятие траектории движения.

*) В. Гамильтон еще в 1834 г. обратил внимание на сходство основных принципов оптики и механики — принципа кратчайшего пути светового луча и принципа наименьшего действия.

Наблюдая, например, дифракцию электронов на кристалле, невозможно одновременно локализовать электроны в пространстве так, чтобы установить, на каком атоме рассеян определенный электрон. Если ввести в опыт устройство, допускающее такую локализацию, например посредством фиксации отдачи подвижных атомов решетки, то оно приводит к размытию дифракционной картины, так как смещения атомов нарушают правильность решетки.

Представим себе еще такой опыт. Поток летящих с определенной скоростью электронов падает на диафрагму с двумя параллельными щелями. После прохождения диафрагмы электроны попадают на экран, обнаруживая в распределении интерференционные полосы. Наличие интерференционной картины исключает возможность определенной траектории электронов, т. е. мы не можем утверждать, что определенная часть электронов прошла через первую щель, а другая через вторую. Если видоизменить опыт, открывая и закрывая попеременно то одну щель, то другую так, чтобы в каждый момент времени открытой была только одна щель, и при этом наблюдать на экране точки попадания электронов, то мы определим, через какую щель прошли те или иные электроны. С точки зрения допущения существования траекторий следует ожидать, что характер распределения электронов на экране должен быть тем же самым, как и в опыте с одновременно открытыми щелями, если промежуток времени, в течение которого была открыта одна щель, был равен промежутку времени для другой щели. В действительности во втором видоизмененном опыте мы не получим на экране интерференционных полос, характерных для двух щелей.

Или, например, если в подобном же опыте наблюдаем сначала интенсивность попадания электронов на экран после прохождения одной щели, а затем откроем вторую щель, то мы увидим, что в соответствии с картиной интерференции на двух щелях попадание электронов на некоторые места экрана уменьшится. Допуская существование траекторий, нельзя понять, почему эффективность обстрела некоторых мест экрана из двух щелей меньше, чем из одной щели. Итак, предположение о существовании траектории не может быть согласовано с опытными данными, доказывающими волновые свойства частиц, и, следовательно,

наши классические представления о частицах и их движении в применении к малым частицам должны быть пересмотрены и изменены.

Укажем кстати, что характер распределения электронов на экране во всех случаях, когда применяемые пучки обладают слабой интенсивностью, так что взаимодействие электронов заведомо исключено, не зависит от интенсивности потока. Иными словами, каждый электрон дифрагирует независимо от других электронов, т. е. волновые свойства присущи каждому отдельному электрону. Это доказано, например, опытами Л. Бибермана, Н. Сушкина и В. Фабриканта в Москве в 1949 г.

Перейдем теперь к построению волнового уравнения для частиц.

Распространяющуюся в определенном направлении, например вдоль оси X, плоскую монохроматическую волну с частотой ω и длиною волны λ обычно записывают в виде произведения амплитуды a на косинус или синус фазы, например

$$a\cos\left(\omega t-\frac{2\pi x}{\lambda}\right).$$

Выражение в скобках представляет собою фазу волны, распространяющейся в направлении оси X. Представим волну в комплексной форме:

$$\Psi(x,\ t)=ae^{-i\left(\omega t-\frac{2\pi x}{\lambda}\right)}. \qquad (5.02)$$

Эта комплексная форма записи волнового процесса может быть выражена также комбинацией косинуса и синуса той же фазы на основании известной формулы:

$$e^{i\varphi}=\cos\varphi+i\sin\varphi.$$

Пусть волновая функция $\Psi(x,\ t)$ (5.02) выражает волну де-Бройля, соответствующую движению частицы в направлении оси X с энергией E и количеством движения p. Тогда мы можем заменить волновые параметры ω и λ корпускулярными характеристиками, согласно уравнениям, выражающим корпускулярно-волновую двойственность частицы:

$$E=\hbar\omega,\quad p=\frac{2\pi\hbar}{\lambda}.$$

В результате этой замены волновая функция $\Psi(x, t)$ примет несколько необычную форму

$$\Psi(x, t) = ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)}. \qquad (5.03)$$

Ограничимся пока утверждением, что эта волна соответствует поступательному движению в направлении оси X частицы, обладающей количеством движения p и кинетической энергией E. Более полное физическое толкование $\Psi(x, t)$ будет дано позже.

Составим дифференциальное уравнение, которому удовлетворяет функция $\Psi(x, t)$, вычислив ее производные по времени t и координате x:

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}E\Psi, \quad \frac{\partial\Psi}{\partial x} = \frac{i}{\hbar}p\Psi, \quad \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi.$$

Если в формуле кинетической энергии $E = \frac{mv^2}{2}$ заменить величину скорости v величиной количества движения по формуле $p = mv$, то кинетическая энергия представится в виде

$$E = \frac{p^2}{2m}. \qquad (5.04)$$

На основании (5.04) легко видеть, что производная функции $\Psi(x, t)$ по времени t с точностью до постоянного множителя равняется второй производной $\Psi(x, t)$ по координате x. Подобрав соответствующие коэффициенты, мы можем написать это равенство в следующей форме:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}. \qquad (5.05)$$

В общем случае движения частицы в произвольно выбранном направлении вектор $\mathbf{p}$ количества движения обладает тремя составляющими p_x, p_y и p_z. Тогда соответствующая этому направлению распространения плоская волна де-Бройля будет функцией всех трех координат и времени, и вместо (5.03) мы будем иметь:

$$\Psi(x, y, z, t) = ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x - p_y y - p_z z)}. \qquad (5.06)$$

Формула (5.04) перепишется в виде

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \tag{5.07}$$

и вместо дифференциального уравнения (5.05) для $\Psi(x, y, z, t)$ будем иметь:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right) = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}. \tag{5.08}$$

Это уравнение представляет основное уравнение квантовой механики, называемое волновым уравнением Шредингера для частного случая движения частицы в отсутствии внешних сил.

Заметим, что плоская волна (5.06) является одним из частных решений волнового уравнения Шредингера, которое, как и всякое уравнение в частных производных, имеет бесчисленное множество решений. Поэтому уравнение (5.08) имеет гораздо более общее значение, чем рассмотренная нами волна де-Бройля, и проделанный только что переход к уравнению Шредингера не может рассматриваться как математический вывод уравнения.

При наличии внешнего потенциального поля сил, в котором частица будет обладать наряду с кинетической также и потенциальной энергией $U(x, y, z)$, уравнение (5.08) обобщается следующим образом:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right) + U\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}. \tag{5.09}$$

Сумму трех вторых производных по координатам x, y и z кратко обозначают символом ∇^2 и уравнение (5.09) записывают в следующем виде:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + U\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}. \tag{5.09'}$$

Эта общая форма волнового уравнения для одной частицы была найдена Шредингером путем развития упомянутой нами аналогии между уравнениями оптики и механики. Известно, что в большом числе оптических явлений можно волновую оптику приближенно заменить геометрической оптикой, пользуясь понятием лучей. Сопоставляя геометрической оптике классическую механику, Шредин-

гер открыл волновое уравнение механики как аналог уравнения волновой оптики.

В заключение сделаем несколько замечаний относительно ограничений применимости волнового уравнения Шредингера. Прежде всего отметим, что в нем не отражена четвертая степень свободы, проявляющаяся в наличии собственного момента количества движения частицы. Следовательно, явления, связанные с проявлением спина, не могут объясняться уравнением (5.09). Далее заметим, что используемое нами при составлении уравнения соотношение (5.07) между кинетической энергией и количеством движения справедливо лишь при условии малой по сравнению со скоростью света скорости движения частиц. В теории относительности, являющейся обобщением классической механики на область очень больших скоростей, соотношение (5.07) заменяется следующим:

$$E = \sqrt{m^2c^4 + c^2p^2}. \tag{5.10}$$

При условии $p \ll mc$ выражение (5.10) может быть с помощью приближенного извлечения корня представлено в виде ряда

$$E = mc^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \ldots$$

Тогда, пренебрегая третьим и следующими членами разложения, мы получаем с точностью до постоянной mc^2, выражающей энергию покоя, классическую форму кинетической энергии частицы.

Релятивистское волновое уравнение для электрона, т. е. обобщение волнового уравнения Шредингера, соответствующее переходу от (5.07) к (5.10), открыто Дираком в 1929 г. Уравнение Дирака автоматически включило в себя и теорию спина.

§ 6. Физическое толкование волновой функции

Возвратимся к плоской волне (5.06), являющейся частным решением волнового уравнения (5.08) для частицы в отсутствии внешних сил. Мы условились считать, что такая волна соответствует движению частицы с определенным значением **p** количества движения, т. е., иными сло-

вами, это означает, что, произведя измерения составляющих количества движения частицы, мы получаем с достоверностью точно те значения p_x, p_y, p_z, которые входят в качестве параметров в волновую функцию.

Плоская волна вида (5.06) с любой амплитудой и любыми значениями p_x, p_y, p_z и E, удовлетворяющими соотношению (5.07), будет решением волнового уравнения (5.08). В силу линейности уравнения оно удовлетворяется также суммой любого числа таких волн с произвольными амплитудами. Возьмем, например, решение $\Psi(x, t)$ в виде суммы двух волн, распространяющихся вдоль оси X:

$$\Psi(x, t) = a_1 e^{-\frac{i}{\hbar}(E_1 t - p_1 x)} + a_2 e^{-\frac{i}{\hbar}(E_2 t - p_2 x)}. \qquad (6.01)$$

Будем эту волновую функцию толковать следующим образом. Опыт, состоящий в измерении количества движения частицы, описываемой функцией (6.01), может дать одно из двух значений: p_1 или p_2. Вероятность того, что в результате измерения количества движения мы получим значение p_1, равняется $|a_1|^2$, т. е. квадрату модуля амплитуды a_1, а вероятность получить значение p_2 равняется $|a_2|^2$. Так как, согласно сказанному, измерение не может дать других значений, то принятое вероятностное толкование отдельных амплитуд требует выполнения условия нормировки вероятности

$$|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1. \qquad (6.02)$$

Это условие означает, что при измерении количества движения с достоверностью получим одно из двух значений: или p_1, или p_2. Если условие (6.02) не выполняется для функции (6.01), например $|a_1|^2 + |a_2|^2 = a^2 \neq 1$, то можно ввести вместо a_1 и a_2 новые амплитуды $a'_1 = \frac{a_1}{a}$ и $a'_2 = \frac{a_2}{a}$, для которых условие нормировки уже будет выполнено. Приведенное выше вероятностное толкование придается тогда квадратам модулей этих новых амплитуд. Введение новых амплитуд эквивалентно, таким образом, умножению всей волновой функции на постоянный множитель $\frac{1}{a}$.

В силу линейности волнового уравнения всякое его решение, умноженное на постоянный коэффициент, не перестает

быть решением; благодаря этому свойству условие нормировки может быть удовлетворено подбором численного коэффициента.

Можно построить общее решение уравнения (5.05) в виде суммы большого числа плоских волн с любыми значениями параметра p. Для непрерывных значений p эта сумма превращается в интеграл по всем значениям p от $-\infty$ до $+\infty$ с амплитудами $A(p)$:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} A(p) e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} dp. \qquad (6.03)$$

Поскольку p может иметь любое значение из непрерывного ряда чисел от $-\infty$ до $+\infty$, понятие вероятности определенных значений количества движения заменяется вероятностью найти количество движения частицы в некотором промежутке значений, например от p' до $p' + \Delta p$. Эта вероятность определяется как

$$|A(p')|^2 \Delta p. \qquad (6.04)$$

Квадрат модуля амплитуды $A(p)$ может быть назван плотностью вероятности. Теперь условие нормировки вероятности запишется в виде

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |A(p)|^2 dp = 1. \qquad (6.05)$$

Для простоты мы рассматривали плоские волны одного направления, т. е. решения одномерного уравнения (5.05). Переход к общему случаю волн любого направления довольно очевиден. Интеграл (6.03) заменяется тройным интегралом

$$\Psi(x, y, z, t) = \\ = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \iiint_{-\infty}^{+\infty} A(p_x, p_y, p_z) e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x - p_y y - p_z z)} dp_x dp_y dp_z. \qquad (6.06)$$

Вероятность в результате измерения составляющих количества движения получить для них значения, лежащие

в интервалах, ограниченных пределами

$$p'_x \text{ и } p'_x + \Delta p_x, \; p'_y \text{ и } p'_y + \Delta p_y, \; p'_z \text{ и } p'_z + \Delta p_z,$$

будет определяться выражением

$$|A(p'_x, p'_y, p'_z)|^2 \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z. \qquad (6.07)$$

Можно доказать математически, что решения уравнения (5.09), описывающего частицу в силовом поле, также могут быть представлены в виде интеграла типа (6.06) с тем отличием, что зависимость подынтегральной функции от времени будет, вообще говоря, иной и войдет в амплитуду A:

$$\Psi(x, y, z, t) = \\ = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int\int\int_{-\infty}^{+\infty} A(p_x, p_y, p_z, t) e^{-\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z)} dp_x dp_y dp_z. \qquad (6.08)$$

Следовательно, в этом общем случае вероятности различных значений количества движения будут, вообще говоря, зависеть от времени. Окончательно, всякому решению волнового уравнения соответствует вполне определенная функция $A(p_x, p_y, p_z, t)$ и для каждого момента времени — определенное распределение вероятностей значений количества движения.

Естественно возникает вопрос, какие сведения можно получить с помощью волновой функции о результатах возможных измерений координат частицы. Ответ дается статистическим толкованием самой волновой функции $\Psi(x, y, z, t)$: квадрат модуля волновой функции, взятой в точке с координатами x', y', z' в момент времени t', умноженный на элементарный объем $\Delta x \Delta y \Delta z$, включающий эту точку, даст нам вероятность того, что при измерении координат частицы в момент времени t' мы обнаружим последнюю в этом объеме $\Delta x \Delta y \Delta z$. Если выполнено условие нормировки

$$\int\int\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz = 1, \qquad (6.09)$$

то мы имеем дело с абсолютными вероятностями, и квадрат модуля Ψ может быть назван плотностью вероятности.

В противном случае он даст нам лишь относительные вероятности. В тех случаях, когда волновая функция достаточно быстро убывает на бесконечности, так что интеграл от квадрата ее модуля, взятый по всему пространству, конечен, условию (6.09) можно удовлетворить подбором надлежащего постоянного множителя волновой функции.

Можно доказать, что в силу связи между $\Psi(x, y, z, t)$ и $A(p_x, p_y, p_z, t)$, даваемой интегралом (6.08), выполнение условия нормировки (6.09) обеспечивает автоматически нормировку $A(p_x, p_y, p_z, t)$. Кроме того, при изменении волновой функции со временем по волновому уравнению (5.09) условие нормировки (6.09) сохраняется во времени, что выражает собою факт сохранения частицы.

Рассмотрим далее вопрос о средних значениях физических величин, получаемых в результате большого числа одинаковых измерений, произведенных над независимыми системами. Теоретически, зная все возможные значения измеряемой величины и их вероятности, можно вычислить и среднее значение.

Пусть, например, результатом измерения некоторой величины x может быть одно из двух чисел: x_1 или x_2. Пусть, далее, из общего числа N произведенных измерений N_1 из них дали результат x_1, а N_2 — результат x_2.

При увеличении числа N измерений числа N_1 и N_2 также будут возрастать. Предел, к которому будет при этом стремиться относительная доля $\frac{N_1}{N}$ измерений, приводящих к результату x_1, даст нам величину вероятности w_1 результата x_1:

$$w_1 = \lim_{N \to \infty} \frac{N_1}{N},$$

соответственно

$$w_2 = \lim_{N \to \infty} \frac{N_2}{N}.$$

Очевидно, в силу равенства $N_1 + N_2 = N$ условие нормировки $w_1 + w_2 = 1$ автоматически выполняется.

Среднее арифметическое $\bar{x}_N$ результата x из N измерений будет

$$\bar{x}_N = \frac{1}{N}(x_1 N_1 + x_2 N_2).$$

Предел $\overline{x}$, к которому стремится среднее арифметическое $\overline{x}_N$ при увеличении числа N измерений, называют в теории вероятностей математическим ожиданием

$$\overline{x} = \lim_{N \to \infty} \overline{x}_N = x_1 w_1 + x_2 w_2.$$

При большом числе возможных значений x_k величины x формула для $\overline{x}$ получается суммированием по всем возможным значениям:

$$\overline{x} = \sum_k x_k w_k, \quad \text{где} \sum_k w_k = 1.$$

Наконец, если величина x может принимать любое значение из непрерывного ряда чисел от $-\infty$ до $+\infty$, то вводится понятие плотности вероятности $w(x)$, и вероятность отдельных значений x_k заменяется вероятностью получения x в промежутке значений от x' до $x' + \Delta x$, равной $w(x')\Delta x$. Тогда суммы, входящие в условие нормировки и формулу среднего значения, переходят в соответствующие интегралы:

$$\overline{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x w(x)\, dx \quad \text{и} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} w(x)\, dx = 1.$$

Совершенно аналогичным рассуждением мы получим формулу для среднего значения $\overline{f}$ любой функции $f(x)$:

$$\overline{f} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) w(x)\, dx.$$

Воспользовавшись этими формулами теории вероятностей, мы можем в квантовой механике вычислять средние значения любых функций координат, зная плотность вероятности различных значений координат, выражаемую квадратом модуля волновой функции, например

$$\overline{x}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} x\, |\Psi(x, t)|^2\, dx$$

или

$$\overline{f}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\, |\Psi(x, t)|^2\, dx.$$

В общем трехмерном случае, когда волновая функция зависит от всех координат x, y, z, формула среднего значения произвольной функции $F(x, y, z)$ принимает вид:

$$\overline{F}(t) = \iiint\limits_{-\infty}^{+\infty} F(x, y, z)\,|\Psi(x, y, z, t)|^2 dxdydz. \quad (6.10)$$

Так, например, среднее значение потенциальной энергии $U(x, y, z)$ частицы, находящейся в состоянии, описываемом волновой функцией $\Psi(x, y, z, t)$, будет

$$\overline{U}(t) = \iiint\limits_{-\infty}^{+\infty} U(x, y, z)\,|\Psi(x, y, z, t)|^2 dxdydz. \quad (6.11)$$

Наконец, разлагая волновую функцию $\Psi(x, y, z, t)$ в интеграл (6.08), мы найдем $A(p_x, p_y, p_z, t)$ и соответствующее распределение вероятностей составляющих количества движения. Отсюда, как и в (6.10), мы можем вычислять средние значения любых величин, выражающихся функциями количества движения, например можем вычислить среднее значение кинетической энергии и т. п. Связь между распределением вероятностей координат и составляющих количества движения, выражаемая интегралом (6.08), позволяет установить правила, которые дают возможность вычислять средние значения составляющих количества движения с помощью волновой функции $\Psi(x, y, z, t)$ без перехода к $A(p_x, p_y, p_z, t)$. Эти правила связаны с введением так называемых операторов физических величин и их изложение выходит за рамки нашего курса.

На основе статистического толкования волновой функции в квантовой механике разработаны правила для вычисления вероятностей и средних значений физических величин, которые в классической механике выражаются через координаты и скорости. В отдельных случаях распределение вероятностей может быть таким, что для некоторой группы физических величин оно предсказывает вполне определенные значения с вероятностью, равной единице, давая для всех остальных возможных значений этих величин вероятности, равные нулю. Пример такого распределения мы уже имели в случае плоской волны (5.06), когда

для всех трех составляющих количества движения с достоверностью предсказываются определенные значения.

Опытная проверка квантовомеханических средних значений какой-нибудь физической величины предполагает набор систем, находящихся в одинаковом состоянии. Измерения должны производиться над совокупностью независимых отдельных систем, каждая из которых обладает одной и той же функцией Ψ, так как процесс измерения вносит возмущение в систему и переводит ее в другое состояние.

Существует и обратная задача — определение волновой функции по данным опыта в заданный момент времени. Из сказанного ясно, что если в результате опыта получено знание определенных значений группы физических величин, то этому соответствует для данного момента вполне определенное однозначное распределение вероятностей. Последнее позволяет построить волновую функцию для заданного момента времени. Изменения волновой функции для последующих времен определяются волновым уравнением Шредингера, написанным для рассматриваемой физической системы. Действительно, это уравнение является дифференциальным уравнением первого порядка относительно времени, и в качестве начального условия достаточно задать волновую функцию.

В итоге мы получаем следующую схему квантовомеханической теории. Физический опыт, произведенный над системой в некоторый момент времени, дает нам знание волновой функции системы для этого начального момента. Изменения, происходящие со временем в системе, находящейся в определенных внешних условиях, выражаются в изменении волновой функции по уравнению Шредингера. Знание же волновой функции для последующих времен дает возможность вычислять вероятности результатов различных физических измерений над системой.

Сравнивая законы движения классической и квантовой механики, мы видим, что в классической механике состояние системы определяется совокупностью значений координат и скоростей частиц, а в квантовой механике — волновой функцией. Подобно тому, как уравнения классической механики определяют закон изменения состояний системы, т. е. координат и скоростей частиц, уравнение

Шредингера обеспечивает однозначную последовательность во времени состояний, понимаемых в квантовомеханическом смысле. Таким образом, волновая функция является универсальной характеристикой систем, а уравнение Шредингера, которое управляет изменением волновой функции системы, выражает собою общий физический закон движения.

Поставим теперь вопрос о том, какие предсказания можно получить с помощью волновой функции о результатах измерений координат и скоростей частицы для заданного момента времени. Начнем с простого примера, когда волновая функция свободной частицы имеет вид плоской волны (5.03) или (5.06). В этом случае, согласно принятому толкованию, мы можем однозначно предсказать результат измерения количества движения, так как монохроматическая волна отвечает вполне определенному значению вектора количества движения. По вопросу же о результатах будущих измерений координат частицы можно лишь сказать, что частица с одинаковой вероятностью может быть локализована в любой части пространства. Действительно, квадрат модуля плоской волны (5.06), определяющий относительные вероятности различных значений координат частицы, равен квадрату амплитуды, т. е. постоянной величине.

В общем случае, представляя волновую функцию $\Psi(x, y, z, t)$ в виде интеграла (6.08), мы получаем для любого момента времени распределение вероятностей различных значений координат, даваемое квадратом модуля $\Psi(x, y, z, t)$, и распределение вероятностей различных значений составляющих количества движения, которое дается квадратом модуля $A(p_x, p_y, p_z, t)$.

Пусть, например, кривая на рис. 9 представляет собою график распределения вероятности значений координаты x для некоторого момента времени. Отмеченный на оси абсцисс промежуток Δx, в котором лежит бо́льшая часть площади, ограниченной кривой (предполагаем, что функция нормируема, т. е. вся площадь конечна), можно принять за некоторую условную меру величины разброса результатов измерений координаты x. Вероятность локализации частицы за пределами Δx относительно мала и с подавляющей вероятностью мы обнаружим частицу в этом проме-

жутке. Подобным же способом можно определить меру разброса Δp результатов измерения количества движения в направлении x, построив график $|A(p,t)|^2$. Очевидно, в силу связи $\Psi(x, t)$ и $A(p, t)$ распределения вероятностей координат и количеств движения также связаны между собою. Более подробное математическое исследование этой

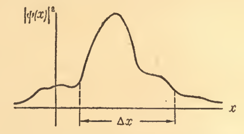


Рис. 9. Распределение вероятностей координат частицы в некотором состоянии.

связи показывает, что определенные выше Δx и Δp подчинены соотношению

$$\Delta x \cdot \Delta p = a\hbar. \qquad (6.12)$$

Численный коэффициент a может изменяться в зависимости от того или иного условного определения меры разброса величин x и p, но при всех разумных определениях он не может быть много меньше единицы. Так, например, если мы возьмем за меру разброса среднее квадратичное отклонение от среднего значения, которым часто пользуются в оценке погрешности результата повторных измерений, т. е.

$$\Delta x = \sqrt{2\overline{(x-\overline{x})^2}}, \quad \Delta p = \sqrt{2\overline{(p-\overline{p})^2}},$$

то оказывается, что для любых Ψ выполняется неравенство

$$\Delta x \cdot \Delta p \geqslant \hbar.$$

В реальном трехмерном случае получаем три неравенства:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geqslant \hbar, \quad \Delta y \cdot \Delta p_y \geqslant \hbar, \quad \Delta z \cdot \Delta p_z \geqslant \hbar. \qquad (6.13)$$

Эти соотношения, впервые установленные В. Гейзенбергом путем анализа некоторых возможных экспериментов по измерению координат и скоростей частиц, указывают, что разбросы возможных результатов одновременных измерений координат и количества движения не могут быть сколь угодно малыми, т. е. что не существует такого состояния частицы, которое соответствовало бы вполне определенным значениям координат и количества движения для одного и того же момента времени. При стремлении Δp_x к нулю Δx будет бесконечно велико, как это имеет место в случае монохроматической плоской волны, и, наоборот, при Δx, стремящемся к нулю, Δp_x должно становиться бесконечно большим. Это как раз согласуется с рассмотренным нами ранее примером дифракции электронов на решетке, когда, желая определить координату пролетающих электронов, мы размываем этим самым дифракционные кольца, т. е. получаем разброс в длинах волн или в количествах движения. Соотношения Гейзенберга (6.13) являются количественным выражением ограниченности представлений классической механики.

§ 7. Квантовая теория и классические представления

В предыдущих параграфах мы показали, что открытие волновых свойств частиц вещества и создание квантовой механики повлекло за собою пересмотр и изменение классических представлений о движении частиц. Этот пересмотр вскрывает ограниченность таких привычных понятий, как траектория частицы, характеристика ее состояния координатами и скоростью и т. д. Переворот в системе наших представлений вызывает вплоть до настоящего времени научные и философские споры о смысле и содержании как квантовой механики в целом, так и отдельных ее понятий.

Развитие квантовой теории чрезвычайно обогатило наше научное знание и расширило понимание физических явлений окружающего нас мира. Новая теория явилась методом более глубокого по сравнению с предыдущими теориями проникновения в сущность материальных процессов и более точным их отражением. Эти успехи теории лишний

раз иллюстрируют нам неисчерпаемую сложность материального мира и познаваемость его закономерностей.

В то же время научный процесс используется для возрождения и поддержки идеалистических философских систем. Открытие новых форм и свойств материи, обнаруживающих неприменимость и ограниченность некоторых установившихся понятий и представлений, рассматривается идеалистами разных оттенков как доказательство условности и непрочности научного познания и обоснование идеалистического мировоззрения.

С другой стороны, люди, стремящиеся остаться на материалистических позициях, но не владеющие диалектическим методом, склонны абсолютизировать понятия, созданные на основе ранее изученных свойств материи, и отрицательно относятся к их пересмотру, расценивая такого рода попытки как атаку на материализм. В силу такого метафизического характера мировоззрения они вынуждены или отрицать новые открытые закономерности или же бесплодно пытаться истолковать их в рамках старых представлений. Эта ограниченность механистического мировоззрения используется также идеалистами как довод против материализма вообще.

Правильное истолкование квантовой механики не является простой задачей, тем более, что крупные западные физики Бор, Гейзенберг, Дирак и другие, принимавшие решающее участие в разработке теории, внесли в изложение ее основ много философской путаницы и идеалистических извращений. Поэтому нам представляется существенным обсудить ряд принципиальных вопросов несколько подробнее. Начнем обсуждение с анализа некоторых классических понятий. Сравнительно элементарный анализ уже обнаруживает слабые места старой теории, показывает необходимость ограничения в пользовании некоторыми привычными понятиями и устанавливает количественную меру этих ограничений.

Допустим, например, существование электронных орбит в атомах и попытаемся проверить это допущение экспериментально. Доказательством существования орбиты электрона явилось бы последовательное обнаружение электрона в нескольких точках орбиты. Для этого можно было бы, например, освещать атом, т. е. направлять на него поток

световых квантов, и по наблюдению рассеянных электроном фотонов определять местопребывание электрона. Точность определения линейных размеров области локализации электрона в этом случае, как известно из оптики, ограничена длиной волны рассеянного света. Погрешность Δr в определении координат электрона примерно равна длине волны λ. Так как столкновение кванта с электроном вносит возмущение в движение последнего, то, желая уменьшить возмущающее действие, мы должны применять фотоны малой энергии, т. е. пользоваться светом больших длин волн. Но, поскольку длина волны определяет точность локализации электрона, мы не можем применять слишком большие длины волн. Допустив погрешность в локализации электрона порядка величины предполагаемого радиуса орбиты, мы должны взять длины волн порядка 10^{-8} *см*. Тогда, как легко подсчитать, энергии соответствующих квантов будут порядка 10^{-8} *эрг*, что в сотни раз превышает энергию ионизации атома водорода и, следовательно, в первом же столкновении фотона с электроном последний будет удален за пределы атома и мы будем лишены возможности обнаружить его еще раз в области атома. Эта невозможность последовательного хотя бы двукратного наблюдения электрона на орбите не связана с несовершенством метода измерения и носит принципиальный характер.

Можно было бы попытаться доказать существование орбиты измерениями координат электрона, произведенными поочередно в ряде одинаковых атомов. Если бы в результате таких измерений мы получили одно и то же расстояние электрона от ядра, то можно было бы говорить о радиусе орбиты. Подобные опыты по рассеянию рентгеновых лучей атомами дают для каждого сорта атомов определенный разброс результатов, который показывает, что электроны обнаруживаются на самых различных расстояниях от ядра с различной, но вполне определенной вероятностью.

Обратимся к общей схеме теории и понятию состояния в классической и квантовой механике. В классической механике состояние системы определяется заданием координат и скоростей всех входящих в систему частиц. Конечно, при этом предполагается принципиальная возможность опыта, в результате которого мы определяем состояние в заданный момент времени. Результаты такого опыта

могут быть использованы для задания начальных условий в основных уравнениях механики или же для проверки предсказаний теории. Рассмотрим мысленно такого рода опыт над одной частицей. Пусть, например, мы определили в результате тех или иных измерений скорость частицы и желаем измерить ее координаты. Тогда самый процесс измерения координат внесет в состояние частицы возмущение и поставит ее в такие условия, в которых она не будет обладать определенной скоростью. Допустим, что измерение координаты x частицы, скорость которой задана, производится с помощью освещения ее светом и наблюдения рассеянных фотонов. При заданной длине волны λ света частица будет локализована в области, линейные размеры которой равны примерно λ:

$$\Delta x \cong \lambda. \tag{7.01}$$

В принципе (если отвлечься от ограничений, налагаемых теорией относительности), уменьшая длину волны применяемого света, мы можем локализовать частицу в сколь угодно малом промежутке. Но в процессе взаимодействия фотона с частицей произойдет перераспределение энергии и количества движения, которое внесет неопределенность Δp порядка величины количества движения фотона в количество движения частицы

$$\Delta p \cong \frac{\hbar\omega}{c} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}. \tag{7.02}$$

Составив произведение Δx и Δp:

$$\Delta x \cdot \Delta p \cong 2\pi\hbar, \tag{7.03}$$

мы видим, что оно не может быть получено сколь угодно малым; уменьшая область локализации частицы, мы увеличиваем неопределенность ее количества движения, и наоборот. В этом смысле координата и количество движения частицы находятся в определенном отношении между собой.

Таким образом, мы снова пришли к соотношениям Гейзенберга, которые были получены нами ранее как одно из следствий квантовой механики.

Обратим внимание на то обстоятельство, что при установлении соотношения (7.03) мы рассматривали некий

идеальный опыт, не входя в конкретные особенности приборов, которые в действительности не являются идеальными и поэтому внесут в результат дополнительные погрешности. Принципиальный характер соотношений иллюстрируется тем, что в правой части их стоит универсальная постоянная $\hbar$, не зависящая от свойств, присущих только данному конкретному прибору или отдельному виду материи.

Оставаясь на почве классических понятий, мы должны были бы заключить о принципиальной невозможности одновременного сколь угодно точного измерения координат и скорости. В действительности этот результат свидетельствует о неправомочной постановке задачи. Материалистическая теория познания и наука не допускают принципиально непознаваемых свойств. Вопрос о том, «можно ли измерить одновременно координаты и скорость частицы», предполагающий априорное существование этих свойств, должен быть заменен вопросом: «может ли обладать частица одновременно определенными координатами и скоростью». На этот последний вопрос природа дает отрицательный ответ. Реальные свойства материи таковы, что не существует состояний, понимаемых в духе классической механики; схема классической механики основана на абстрактной модели, не отражающей некоторых свойств частиц.

Формулировка соотношений неопределенностей как невозможности одновременного измерения координат и скорости встречается в ряде книг и, будучи понимаема буквально без оговорок, дает повод к идеалистическим утверждениям об ограниченности научного познания и невозможности проникновения в сущность явлений. На самом деле эти соотношения ограничивают лишь применимость классической механики и связанных с нею представлений и сами по себе являются дальнейшим шагом в познании свойств материального мира. Характер формулировки соотношений неопределенностей, выражаемый запретом, не должен нас смущать, так как и такой бесспорно общий закон, как закон сохранения энергии, может быть сформулирован в виде запрета вечного двигателя. Соотношения (7.03) указывают нам, что природа частиц более сложна, чем тот абстрактный механический образ материальной точки или тела, который мы создали на основе более грубых

опытов с макроскопическими телами и которым мы ранее пользовались с успехом в классической теории. Очевидно, например, что классическая модель частицы не отражает волновых свойств.

Означает ли это, что классическая механика является неверной теорией и должна быть полностью отброшена и заменена квантовой механикой. Конечно, нет. Одностороннее подчеркивание неприменимости старой теории и необходимости ее отбрасывания обычно делается идеалистами, чтобы показать якобы иллюзорный характер познания. Правильное понимание научного прогресса дано в учении диалектического материализма об абсолютной и относительной истине. Создание новых теорий в физике не зачеркивает всё предыдущее развитие науки и созданные ранее теории, справедливость которых подтверждена опытом. Каждая теория представляет собою новую ступень в познании мира, более глубокое понимание его закономерностей и обычно охватывает более широкую область явлений, включая в себя старую теорию в том смысле, что в применении к частному кругу явлений результаты новой теории и ее уравнения совпадают с уравнениями и результатами старой теории.

Так и классическая механика дает нам приближенно правильное отражение явлений в довольно широкой области и в этом круге явлений она сохраняет полностью свое значение. Некоторое представление о границах этой области можно получить из соотношений неопределенностей. По определению количества движения $p = mv$ мы можем представить Δp в виде

$$\Delta p = m \cdot \Delta v$$

и переписать соотношения неопределенностей в форме

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \geqslant \frac{\hbar}{m}. \qquad (7.04)$$

Отсюда видно, что произведение неопределенностей координаты и скорости зависит от массы тела и для частиц, обладающих большой массой, будет очень мало́. Этим самым устанавливается возможность приближенной классической теории макроскопических тел. Отсюда же понятным становится и то, что ограниченность классических понятий

проявилась в описании атомных явлений, связанных с особенностями поведения малых частиц — электронов.

Отождествление идеалистических положений с физическими принципами квантовой теории, имеющее место в высказываниях ряда представителей западной физики, дезориентирует часто физиков и философов-материалистов, которые принимают на веру эти высказывания и вместо борьбы за материалистическую сущность теорий начинают отрицать самые принципы теории. Прежде всего подчеркнем, что признание квантовой механики неизбежно связано с признанием соотношений неопределенностей, так как последние органически входят в систему квантовой механики. Иногда, признавая успехи квантовой механики, пытаются рассматривать соотношения неопределенностей как временное ограничение, надеясь, что открытие новых свойств и форм материи позволит в будущем избавиться от этих ограничений. Такие надежды не имеют под собой оснований. Так, открытие большей части известных ныне элементарных частиц произошло после установления соотношений неопределенностей и ни в какой мере не поколебало их. Можно показать, что эти соотношения, будучи установленными для одного сорта частиц, в силу всеобщего взаимодействия распространяются на все другие объекты согласно законам сохранения, являющимся основными законами физики.

Высказываемое некоторыми авторами утверждение, что соотношения неопределенностей являются признаком незавершенности квантовой механики и будут отброшены в дальнейшем ее развитии, можно объяснить лишь недостаточным знакомством с теорией. В настоящее время нерелятивистская квантовая механика представляет собою законченную теорию, основные положения и результаты которой органически связаны между собою, образуя логически замкнутую систему. Конечно, квантовая механика, как и любая другая теория, не претендует и не может претендовать на завершение науки. Более того, физики уже приблизительно установили пределы ее применимости и знают большое число явлений, количественное, а часто и качественное объяснение которых выходит за эти пределы. В то же время вся совокупность теоретических и экспериментальных данных позволяет утверждать, что соотношения

неопределенностей выражают весьма общие свойства материи и их значение выходит за рамки существующих теорий, подобно другим общим законам физики, как, например, закон сохранения энергии, установленный впервые в классической физике и обобщаемый в дальнейшем развитии науки.

Признание соотношений неопределенностей отражением действительных свойств материальных объектов, экспериментально подтвержденным законом природы, подрывает основы связываемых с ними идеалистических положений о границах познания.

Соотношения неопределенностей отражают корпускулярно-волновую природу частиц материи и их установление наряду с другими понятиями и результатами квантовой механики является важным шагом в познании свойств материального мира.

В связи с вопросом о соотношениях неопределенностей находится другой важный вопрос о роли прибора и специфике квантовомеханической теории. Анализ мысленных экспериментов может внушить иногда неправильную точку зрения. Так как в каждом опыте мы находим физическую причину невозможности получения сведений о координатах и скорости в том или ином вмешательстве прибора, то может возникнуть мысль, что частица обладает всегда координатами и скоростью, но грубость прибора не дает возможности произвести точное измерение. Ситуация здесь аналогична с невозможностью построения вечного двигателя первого рода. При анализе любого проекта вечного двигателя всегда можно указать физическую причину невозможности его действия и это лишний раз подтверждает закон сохранения энергии. Вывод о том, что воздействие прибора не дает возможности измерить одновременно существующие координаты и скорость частицы, был бы аналогичен выводу о принципиальной возможности вечного двигателя, которой мешают лишь разные физические свойства материальных объектов, применяемых для его построения, что, конечно, нелепо. Прибор является необходимым орудием физического познания и последнее не может быть получено в конечном счете каким-нибудь иным путем. О свойствах материальных объектов мы можем судить только на основании их взаимодействия с другими объек-

тами. Взгляд на прибор, как на преграду познания, является идеалистическим извращением или метафизическим отрывом от условий познавательной деятельности.

В классической теории предполагалось, что при исследовании явлений можно отвлечься от условий опыта и от влияния прибора на изучаемое явление, и это действительно так, поскольку влияние прибора на макроскопический объект может быть сделано пренебрежимо малым и поэтому не является существенным. В области микромира такая абстракция становится недопустимой. Квантовая механика учитывает то обстоятельство, что все свойства материальных объектов проявляются и изучаются лишь во взаимодействии их с окружающими телами, в том числе и с теми специальными приборами, которые создаются человеком с целью более глубокого изучения материального мира. Все выводы и предсказания квантовой механики относятся не к изолированному микрообъекту, а к объекту, находящемуся в определенных внешних условиях.

Это отличие квантовой теории от классической явилось поводом для идеалистических утверждений о меньшей реальности микромира и о субъективном характере теории. На самом деле суть вопроса в том, что о некоторых конкретных свойствах микрочастиц нельзя мыслить безотносительно к внешней по отношению к ним среде. Такие свойства частицы, как заряд, масса покоя, спин, неизменны во всех их проявлениях, не связанных с превращениями, и потому в квантовой механике принимаются как постоянные характеристики. Другие же, как, например, наличие определенных координат, появляются лишь в результате взаимодействия частицы с другими объектами в определенных условиях и в других условиях приписываемы ей быть не могут, так как в этих других условиях частица проявляет другие свойства, несовместимые с наличием определенных координат. Мы можем сказать, что частица обладает свойством в некоторых условиях локализоваться в одной точке пространства, а в других условиях — обладать определенной скоростью.

Учет условий опыта, т. е. условий, в которые поставлена частица, органически входит в квантовомеханическую теорию и этим самым дает возможность более правильного отражения реального мира. Благодаря тому, что

микрообъекты рассматриваются не изолированно, а в связи с условиями опыта, т. е. с окружающей по отношению к ним внешней средой, мы достигаем более глубокого понимания свойств микромира. Эта особенность квантовой теории еще раз иллюстрирует справедливость общего философского положения о единстве мира и всеобщей связи явлений.

§ 8. Стационарные состояния

Из всех возможных решений волнового уравнения можно выделить один весьма важный класс, а именно класс волновых функций, описывающих стационарные состояния, т. е. состояния с определенными значениями энергии системы. Все конкретные физические задачи, которыми мы будем заниматься в дальнейшем, относятся к этим состояниям.

Вернемся к волновой функции (5.06), описывающей движение частицы с определенным количеством движения в отсутствии внешних сил. Очевидно, в этом состоянии частица обладает определенным значением кинетической энергии. Перепишем эту волновую функцию, выделив явно лишь зависимость от времени:

$$\Psi(x,\ y,\ z,\ t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\psi(x,\ y,\ z). \qquad (8.01)$$

Теперь, подставив это выражение в волновое уравнение (5.08), получаем дифференциальное уравнение для функции $\psi(x,\ y,\ z)$, зависящей только от координат,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) = E\psi. \qquad (8.02)$$

Параметр E представляет собою постоянное значение энергии и это уравнение является уравнением для стационарных состояний частицы в отсутствии внешних сил.

Если в более общем случае волнового уравнения (5.09) для частицы, находящейся в потенциальном поле, мы будем выбирать решения в форме (8.01), где E будет означать уже полную энергию частицы, то этим самым мы также ограничиваем себя стационарными решениями. Подставляя (8.01) в уравнение (5.09), получим для $\psi(x,\ y,\ z)$ уравнение, являющееся обобщением уравнения (8.02) и называемое

уравнением Шредингера для стационарных состояний:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+U\psi=E\psi. \qquad (8.03)$$

Волновые функции вида (8.01) образуют, как мы уже сказали, класс стационарных решений. Эти решения обладают той особенностью, что квадраты их модулей не зависят от времени, так как зависимость от времени входит лишь в фазовый множитель. Действительно, модуль фазового множителя всегда равен единице, и

$$|\Psi(x,\ y,\ z,\ t)|^2=|\psi(x,\ y,\ z)|^2. \qquad (8.04)$$

Отсюда следует, что вероятности и средние значения всех физических величин, выражаемых функциями координат, не меняются со временем. То же самое, как можно показать, справедливо и для функций количества движения. Это постоянство вероятностей и средних значений физических величин (наряду с сохранением значения энергии) лишний раз оправдывает название состояний стационарными.

Физическое толкование волновой функции налагает на нее определенные математические требования: функция должна быть конечной, однозначной и непрерывной. Строго говоря, эти требования налагаются на квадрат модуля волновой функции, но практически это сводится к предыдущему. Этим условиям должны удовлетворять также решения уравнения (8.03), ибо они отличаются от волновых функций лишь фазовым множителем, не зависящим от координат. В дальнейшем, говоря о стационарном состоянии, под словами «волновая функция» мы будем понимать не только волновую функцию $\Psi(x,\ y,\ z,\ t)$, но и решение $\psi(x,\ y,\ z)$ уравнения (8.03). В некоторых случаях оказывается, что уравнение (8.03) имеет конечные, однозначные и непрерывные решения не при любых, а лишь при некоторых, вполне определенных значениях параметра энергии E. Другими словами, указанные требования, вытекающие из физического толкования волновой функции, определяют возможные значения энергии, которыми может обладать система. Эти дозволенные значения энергии могут образовать в отдельном интервале значений дискретную

совокупность. Так естественным путем получается квантование энергии.

Задача решения уравнения (8.03) включает в себя, следовательно, и определение возможных значений энергии системы. Каждому значению энергии соответствует одно или несколько решений. В последнем случае эти различные функции, соответствующие одному определенному значению энергии, различаются распределением вероятностей других физических величин.

Будем различать значком внизу возможные значения E_k энергии и соответствующие им волновые функции ψ_k. Различные волновые функции ψ_k и ψ_n обладают так называемым свойством ортогональности, которое выражается в том, что интеграл от произведения функции ψ_n на функцию ψ_k^*, комплексно сопряженную к функции ψ_k, взятый по всему объему пространства, равен нулю:

$$\int \psi_k^* \psi_n d\tau = 0 \quad \text{при} \quad n \neq k. \tag{8.05}$$

Здесь и далее интегрирование по всем координатам, выражающееся тройным интегралом, ради краткости обозначается простым интегралом с элементарным объемом $d\tau$, заменяющим, например, $dx\, dy\, dz$. Так как квадрат модуля функции можно записать в виде произведения функции на функцию, комплексно сопряженную, то условие нормировки функции ψ_k, вытекающее, согласно (8.04), из нормировки волновой функции $\Psi(x, y, z, t)$, может быть написано в виде

$$\int \psi_k^* \psi_k d\tau = 1. \tag{8.06}$$

Перепишем теперь уравнение (8.03) для k-го стационарного состояния:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_k + U \psi_k = E_k \psi_k. \tag{8.07}$$

Умножим левую и правую части этого уравнения на функцию ψ_k^* и проинтегрируем по всему объему; получаем:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_k^* \nabla^2 \psi_k d\tau + \int \psi_k^* U \psi_k d\tau = E \int \psi_k^* \psi_k d\tau.$$

По условию нормировки (8.06) интеграл, стоящий в правой части, равен единице, и в результате мы получаем фор-

мулу для энергии E_k k-го стационарного состояния:

$$E_k = -\frac{\hbar^2}{2m}\int \psi_k^* \nabla^2 \psi_k d\tau + \int U \psi_k^* \psi_k d\tau. \qquad (8.08)$$

Нетрудно заметить, что второе слагаемое в правой части есть не что иное как среднее значение потенциальной энергии частицы в k-м стационарном состоянии. Так как оба слагаемых в сумме дают полную энергию стационарного состояния, то первое слагаемое, очевидно, выражает среднее значение кинетической энергии.

Обозначим через E_0 и ψ_0 энергию и волновую функцию основного состояния частицы, т. е. состояния с наименьшим из возможных значений энергии, и перепишем для этого состояния формулу (8.08):

$$E_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\int \psi_0^* \nabla^2 \psi_0 d\tau + \int U \psi_0^* \psi_0 d\tau. \qquad (8.08')$$

Написанное выражение обладает следующим важным свойством. Если заменять в подынтегральных выражениях функцию ψ_0 другими, удовлетворяющими условию нормировки, но в остальном произвольными функциями, то вместо числа E_0 мы будем каждый раз получать другое число и среди всех этих чисел E_0 будет минимальным. Другими словами, точное решение ψ_0 уравнения Шредингера для основного состояния среди других нормированных функций соответствует минимуму выражения (8.08′). Математически доказывается, что отыскание функции, дающей минимум выражения (8.08′) при условии ее нормировки, эквивалентно решению уравнения Шредингера (8.03) для $E = E_0$. Точно так же минимум выражения (8.08) при условии нормировки ψ_k и условиях ортогональности ее к функциям более глубоких энергетически состояний удовлетворяется решением уравнения (8.07).

Это свойство выражений (8.08) и (8.08′) используется в приближенных способах отыскания волновых функций и энергий стационарных состояний, применяемых в тех случаях, когда получение точных решений уравнения Шредингера затруднительно. Так, например, в методе Фока, разработанном для приближенного описания многоэлектронных систем, условие минимума энергии используется для вывода приближенной системы уравнений, заменяющей

более сложное точное уравнение Шредингера. Иногда в приближенных методах квантовомеханической теории систем в качестве волновых функций пользуются более или менее удачно подобранными аналитическими выражениями, которые содержат в себе произвольные параметры, а численные значения этих параметров определяют из условия минимума энергии соответствующих систем. Во многих задачах такой способ приводит к удовлетворительным результатам.

Наконец, это же условие минимума, или, как его называют, вариационный принцип, дает нам критерий для сравнения качества приближенных волновых функций, главным образом, основных состояний систем. Выражение (8.08′), вычисляемое с применением приближенной функции, дает приближенное значение энергии. Чем глубже лежит приближенно вычисленный уровень, тем ближе он к истинному значению и тем ближе в среднем будет используемая функция к точной волновой функции.

ГЛАВА II

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА АТОМА

Квантовомеханическая теория стационарных состояний атомов является наиболее разработанной областью приложений квантовой теории. В одной из первых работ по созданию квантовой механики было получено решение уравнения Шредингера для атома водорода и сходных с ним одноэлектронных ионов. Для атомов с несколькими электронами уравнение Шредингера сильно усложняется и здесь мы не имеем точных решений в конечном виде, но к настоящему времени разработан ряд приближенных методов, позволяющих получить решение атомных задач с различной степенью точности. Так, например, расчет атома гелия выполнен с большой точностью: вычисленное значение ионизационного потенциала совпадает с измеренным в пределах точности эксперимента. Созданный в Ленинграде академиком В. А. Фоком приближенный метод расчета многоэлектронных атомов позволяет вычислять оптические термы одновалентных атомов с точностью до 2—3%.

В этой главе приводятся результаты исследования уравнения Шредингера для электрона в центральном поле, так как эти результаты лежат в основе понимания электронной структуры более сложных атомов и рассмотренной далее периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Для иллюстрации квантовых особенностей задачи многих электронов, связанных со свойствами симметрии волновых функций, выделена задача о двух электронах и показано расщепление орто- и паратермов атома гелия.

§ 9. Электрон в центральном поле

В этом параграфе рассмотрим результаты квантовомеханического исследования стационарных состояний электрона, находящегося в центрально симметричном потенциальном

поле. Центральная симметрия поля означает, что потенциальная энергия электрона является функцией только расстояния r до силового центра, т. е.

$$U = U(r). \tag{9.01}$$

Напишем уравнение Шредингера для стационарных состояний электрона с потенциальной энергией $U(r)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U(r)\psi = E\psi. \tag{9.02}$$

Исследование этого уравнения и его результаты лежат в основе всей теории атома. Прежде всего это уравнение может быть применено к атому водорода или любому одноэлектронному атомному иону с зарядом ядра eZ, например, к иону гелия, к дважды ионизованному литию и т. д. В этих случаях $U(r)$ будет просто потенциальной энергией кулоновского притяжения электрона к ядру и может быть написана в явном виде:

$$U(r) = -\frac{e^2 Z}{r}. \tag{9.03}$$

Функцией $U(r)$ может быть представлена приближенно потенциальная энергия валентного электрона атома щелочного элемента. В этом случае к кулоновской энергии (9.03) взаимодействия электрона с ядром добавляется энергия его взаимодействия с электронами внутренних слоев, которую можно считать приближенно также сферически симметричной. Наконец, в более грубом приближении в силу наличия центрального ядра можно считать центральносимметричной функцией потенциальную энергию любого электрона в многоэлектронном атоме.

Благодаря центральной симметрии поля интегрирование уравнения (9.02) упрощается в сферической системе координат r, ϑ и φ. Геометрическое представление об этих координатах и связь их с декартовой системой X, Y, Z можно установить на основании рис. 10:

$$x = r\sin\vartheta\cos\varphi, \quad y = r\sin\vartheta\sin\varphi, \quad z = r\cos\vartheta. \tag{9.04}$$

Решение $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ уравнения (9.02) в этих переменных может быть представлено произведением трех функций $R(r)$,

$\Theta(\vartheta)$ и $\Phi(\varphi)$, каждая из которых зависит лишь от одной переменной:

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\,\Theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi). \qquad (9.05)$$

Теоретическим анализом установлено, что наличие определенной энергии электрона в центральносимметричном поле совместимо с одновременным определением величины момента количества движения и его проекции в заданном

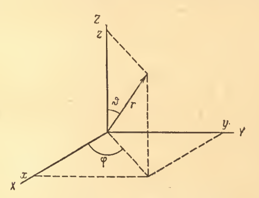


Рис. 10. Прямоугольные и сферические координаты.

направлении. Следовательно, стационарное состояние электрона, описываемое волновой функцией $\psi(r, \vartheta, \varphi)$, наряду с энергией может характеризоваться величиной момента количества движения и значением одной из его проекций. Требование конечности, однозначности и непрерывности функций ограничивает возможные значения всех этих величин. Так, например, функция $\Phi(\varphi)$, входящая в решение (9.05) уравнения (9.02), имеет вид $e^{i\frac{\mu}{\hbar}\varphi}$, где μ является величиной проекции момента количества движения на ось Z. Требование однозначности функции $\Phi(\varphi)$ будет удовлетворено, если она сохраняет одно и то же значение при изменении угла φ на 2π. Это, как нетрудно видеть, возможно только, если $\frac{\mu}{\hbar}$ будет целым числом, т. е. если проекция момента количества движения на ось Z будет целым

кратным $\hbar$. Число, показывающее кратность, обозначают буквой m и называют магнитным квантовым числом. Оно может принимать одно из ряда целочисленных значений:

$$m = 0, \ \pm 1, \ \pm 2, \ \ldots$$

Действительно, из условия однозначности

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$$

следует

$$e^{i\frac{\mu}{\hbar}\varphi} = e^{i\frac{\mu}{\hbar}(\varphi + 2\pi)} = e^{i\frac{\mu}{\hbar}\varphi} e^{i\frac{2\pi\mu}{\hbar}},$$

т. е.

$$e^{i\frac{\mu}{\hbar}2\pi} = \cos\frac{\mu}{\hbar}2\pi + i\sin\frac{\mu}{\hbar}2\pi = 1.$$

Это последнее условие означает, что $\cos\frac{\mu}{\hbar}2\pi = 1$ и $\sin\frac{\mu}{\hbar}2\pi = 0$ выполняется, если $\frac{\mu}{\hbar}$ равняется целому числу. Так в квантовой механике получается пространственное квантование.

Аналогично, требование конечности функции $\Theta(\vartheta)$, получаемой при интегрировании уравнения (9.02), удовлетворяется введением азимутального квантового числа l, которое в свою очередь определяет величину момента количества движения так, что квадрат последнего равняется $l(l+1)\hbar^2$. Число l может принимать лишь целые неотрицательные значения, т. е. может быть любым из чисел ряда $l = 0, 1, 2, \ldots$

Задание квантового числа m определяет функцию $\Phi(\varphi)$, а задание l и m — функцию $\Theta(\vartheta)$. Поэтому в дальнейшем мы будем писать квантовые числа в виде значков у соответствующих функций, т. е. обозначать последние как $\Phi_m(\varphi)$ и $\Theta_{lm}(\vartheta)$. Из аналитического вида этих функций вытекает, что они существуют лишь при условии $|m| \leqslant l$; это означает, что при заданном азимутальном квантовом числе l магнитное квантовое число m не может превышать его по абсолютной величине. Физически это ограничение понятно, ибо величина проекции любого вектора не может быть больше величины самого вектора.

Запишем это последнее условие в виде

$$m^2\hbar^2 \leqslant l(l+1)\hbar^2,$$

т. е.

$$m^2 \leqslant l(l+1),$$

или, добавив в правую часть равенства-неравенства одну четвертую единицы, превратим его в неравенство

$$m^2 < l(l+1) + \frac{1}{4} = \left(l + \frac{1}{2}\right)^2,$$

отсюда

$$|m| < l + \frac{1}{2},$$

или, так как m и l — целые числа,

$$|m| \leqslant l.$$

Отметим здесь же, что в отличие от азимутального числа n_φ теории Бора, величина момента количества движения равна не целому кратному $\hbar$, т. е. не $l\hbar$, а $\hbar\sqrt{l(l+1)}$.

Далее, требование конечности функции $R(r)$ при отрицательных значениях энергии влечет за собой введение радиального квантового числа n_r, которое, подобно азимутальному квантовому числу, принимает лишь целые и неотрицательные значения. Квантовыми числами l и n_r определяется функция $R(r)$ и, вместе с нею, возможные отрицательные дискретные значения энергии электрона в центральном поле. Положительные значения энергии не квантуются, т. е. могут быть любыми.

В чисто кулоновском поле (9.03) энергия электрона зависит лишь от суммы квантовых чисел l и n_r; поэтому вместо радиального квантового числа вводят, наряду с l, главное квантовое число, представляющее собою сумму

$$n = n_r + l + 1.$$

Тогда формула для энергии, получающаяся для электрона в кулоновском поле (9.03), принимает вид:

$$E_n = -\frac{m_e e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}, \tag{9.06}$$

т. е. полностью совпадает с соответствующей формулой (3.07) теории Бора.

Радиальная часть $R_{nl}(r)$ волновой функции определяется квантовыми числами n и l. В силу определения главного

квантового числа n азимутальное квантовое число l не может превышать число $n-1$, т. е. при заданном n принимает одно из значений

$$l = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\ n-1.$$

В случае центрального поля, отличного от кулоновского, энергия электрона зависит не только от n, но и от l, и

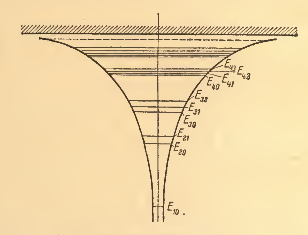


Рис. 11. Относительное расположение уровней энергии электрона в центральном поле атома.

обозначается соответственно как E_{nl}. Относительное расположение уровней энергии электрона в этом случае показано на рис. 11.

В конечном счете волновая функция, описывающая стационарное состояние электрона в поле центральной силы с определенным значением квадрата момента количества движения и его проекции на ось Z, характеризуется тремя квантовыми числами n, l и m:

$$\psi_{nlm}(r,\ \vartheta,\ \varphi) = R_{nl}(r)\,\Theta_{lm}(\vartheta)\,\Phi_m(\varphi). \qquad (9.07)$$

Из сравнения результатов квантовомеханического рассмотрения с результатами теории Бора можно заключить, что понятие орбиты заменяется в квантовой механике волновой функцией стационарного состояния и квантовые

чнсла Бора в общем соответствуют квантовым числам волновой функции.

Выпишем аналитические выражения нескольких волновых функций, соответствующих двум значениям главного квантового числа $n = 1$ и $n = 2$, полученные точным интегрнрованием уравнения Шредингера (9.02):

$$\left.\begin{aligned} \psi_{100} &= f_1(r), \\ \psi_{200} &= f_2(r), \\ \psi_{210} &= f_3(r)\cos\vartheta, \\ \psi_{211} &= \frac{1}{\sqrt{2}} f_3(r)\sin\vartheta e^{i\varphi}, \\ \psi_{21-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} f_3(r)\sin\vartheta e^{-i\varphi}. \end{aligned}\right\} \tag{9.08}$$

Явный вид раднальных функцнй $f_k(r)$ завнснт от внда потенциальной энергии $U(r)$. В случае кулоновского поля (9.03), например:

$$f_1(r) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}}\, e^{-\frac{Z}{a_0}r},$$

$$f_2(r) = \sqrt{\frac{Z^3}{8\pi a_0^3}}\, e^{-\frac{Z}{2a_0}r}\left(1 - \frac{Z}{2a_0}r\right),$$

$$f_3(r) = \sqrt{\frac{Z^5}{32\pi a_0^5}}\, e^{-\frac{Z}{2a_0}r}\, r.$$

Здесь a_0 — радиус первой боровской орбиты водорода.

Внимательное изучение волновых функций показывает, что связь квантовомеханической теории с теорией Бора не огранчивается указанным выше совпадением квантовых чисел и уровней энергии. Оказывается, что в состояниях с большими квантовыми числами m и l приобретает приближенный смысл понятие орбиты. Квадрат модуля волновой функции, определяющий вероятность обнаружения электрона в различных точках пространства, при больших значениях m обладает резким максимумом прн угле $\vartheta = \frac{\pi}{2}$. Это означает, что при измерении координат электрона мы с подавляющей вероятностью обнаружнм его вблизи плоско-

сти XY. Кроме того, при больших значениях l в распределении вероятностей по расстоянию от ядра атома обнаруживаются резкие максимумы на таких расстояниях r, которые примерно равняются радиусам соответствующих орбит теории Бора. В результате для больших значений m и l можно указать в пространстве такую область резкого максимума плотности вероятности, которая имеет форму кольца с круговым сечением. Следовательно, в этом состоянии электрон вероятнее всего будет обнаружен вблизи тех точек, которые образуют орбиту электрона по Бору. При меньших квантовых числах максимумы будут менее резкими, так что в состоянии с малыми m и l в распределении вероятностей не обнаруживается сходства с орбитой.

На рис. 12 наглядно изображено распределение электронного облака, т. е. распределение вероятности обнаружения электрона в различных стационарных состояниях водородоподобного атома. Так, например, во всех состояниях, соответствующих $l = 0$, в том числе и в основном состоянии атома водорода, распределение вероятностей обладает сферической симметрией, в то время как орбита по Бору всегда расположена в плоскости. С этим связано и то обстоятельство, что атом водорода в основном состоянии не обладает орбитальным магнитным моментом. Наблюдаемый магнитный момент водорода обусловлен наличием спина, что и объясняет расщепление пучка водородных атомов в опытах Штерна и Герлаха на два пучка соответственно двум возможным ориентациям спина.

Сделаем одно существенное замечание по поводу магнитного квантового числа. В поле центральной симметрии, как уже сказано, энергия электрона определяется двумя квантовыми числами n и l и не зависит от магнитного квантового числа m. Следовательно, уравнению (9.02) при заданном значении $E = E_{nl}$ удовлетворяют различные функции ψ_{nlm}, отличающиеся значениями m при одних и тех же n и l. При сохранении центральной симметрии поля магнитное квантовое число остается неопределенным. Магнитное квантовое число определяет проекцию момента количества движения на ось Z, но выбор направления оси Z произволен и в силу сферической симметрии системы с физической точки зрения все направления равнозначны. Поэтому приписывание определенного квантового числа m состоянию ψ

в отсутствии поля является условным и физического смысла не имеет. Магнитное квантовое число здесь вводится для подсчета числа независимых решений уравнения, т. е.

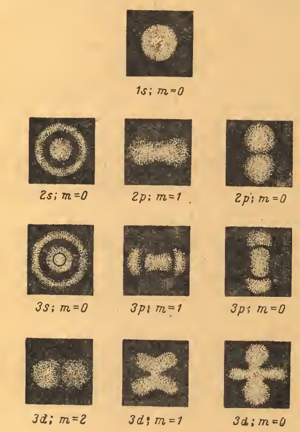


Рис. 12. Электронное облако вероятности первых s-, p-, d-состояний.

числа возможных состояний. Так, например, выписанные в (9.08) функции ψ_{210}, ψ_{211} и ψ_{21-1} могут быть заменены любыми независимыми линейными комбинациями их. Выделение определенного направления в пространстве

производится введением внешнего поля. С помощью внешнего поля можно определить и проекцию момента количества движения электрона на направление поля, т. е. приписать ей определенное значение m, как это, например, имеет место в опытах Штерна и Герлаха или в явлении Зеемана.

При рассмотрении магнитных свойств атома необходимо учитывать магнитный момент электрона, связанный с его спином. Оставаясь в рамках теории Шредингера, мы можем ввести в нее спин эмпирически, как добавочную степень свободы электрона и связанный с нею добавочный момент количества движения. Другими словами, мы введем наряду с тремя обычными координатами электрона четвертую координату σ, кинематическое происхождение которой для дальнейшего несущественно, и четвертое квантовое число m_s, которое определяет проекцию $m_s\hbar$ спинового момента количества движения на ось Z, принимая значение $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$.

Тогда стационарное состояние электрона в центрально-симметричном поле будет характеризоваться четырьмя квантовыми числами n, l, m, m_s, и соответствующая волновая функция будет функцией четырех переменных, т. е. обозначается как $\psi_{nlmm_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma)$. Строго говоря, квантовые числа m и m_s имеют смысл только при пренебрежении взаимодействием спинового и орбитального магнитных моментов или же при наличии сильного магнитного поля. Определенное значение энергии спин-орбитального взаимодействия исключает возможность одновременного определения m и m_s в отдельности, но совместимо с одновременным определенным значением величины суммарного момента количества движения и его проекции на одно из направлений. Квадрат суммарного или полного момента количества движения электрона выражается формулой $j(j+1)\hbar^2$, где j называется внутренним квантовым числом. Это последнее при заданном l принимает одно из двух значений $l \pm \frac{1}{2}$ в зависимости от взаимной ориентации орбитального момента количества движения и спина. Эта относительная ориентация, очевидно, определяет и величину энергии спин-орбитального взаимодействия, а наличие двух возможных ориентаций приводит к удвоению числа энергетических уровней и дублетной структуре линий в спектрах водорода

и атомов щелочных элементов. Количественный расчет дублетного расщепления требует учета релятивистских поправок.

Знание системы энергетических уровней позволяет рассчитать разности энергий между всеми возможными парами состояний и этим самым по условию частот определить возможные частоты в спектрах излучения и поглощения. Второй характеристикой спектра являются интенсивности отдельных спектральных линий. Квантовая механика дает также и теорию интенсивностей, расчет которых сводится при заданных условиях возбуждения к расчету вероятностей переходов между различными стационарными состояниями. Опыт показывает, что многие частоты, предсказываемые на основании схемы уровней, вовсе не обнаруживаются в спектрах. Так, например, в атомных спектрах обычно отсутствуют линии, которые должны появляться при переходе между состояниями, азимутальные квантовые числа l которых одинаковы или отличаются больше чем на единицу. Мы говорим, что такие переходы запрещены. Квантовая механика в согласии с опытом действительно показывает, что вероятности этих переходов очень малы или равны нулю. Расчет интенсивностей по квантовой механике позволил установить так называемые правила отбора разрешенных оптических переходов. Эти правила выражаются в том, что разрешенные переходы с излучением сопровождаются следующими изменениями квантовых чисел:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \ \pm 1, \quad \Delta m_s = 0, \quad \Delta j = 0, \ \pm 1.$$

Переходы с нарушением этих правил могут происходить достаточно часто лишь при некоторых условиях возбуждения, в которых стационарные состояния атомов сильно возмущаются внешними полями.

§ 10. Квантовая задача многих частиц

Обратимся к рассмотрению общих принципов квантовомеханической теории систем, состоящих из нескольких одинаковых элементарных частиц. Пусть система N тождественных частиц, взаимодействующих между собою, находится во внешнем потенциальном поле. Используемое

нами уравнение Шредингера для одной частицы легко обобщается на этот случай:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{k=1}^{N}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_k^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y_k^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z_k^2}\right)+\sum_{k=1}^{N}U(x_k,\ y_k,\ z_k)\Psi+$$

$$+\sum_{k=1}^{N}\sum_{k<n}V(|x_k-x_n|,|y_k-y_n|,|z_k-z_n|)\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}. \quad (10.01)$$

Первая сумма содержит вторые производные волновой функции по координатам всех частиц; буква k означает номер частицы. Функция $U(x_k,\ y_k,\ z_k)$ представляет потенциальную энергию k-й частицы во внешнем поле и зависит только от координат этой частицы; вся сумма выражает потенциальную энергию всех частиц во внешнем поле. $V(|x_k-x_n|,\ |y_k-y_n|,\ (z_k-z_n|)$ означает энергию взаимодействия пары частиц, зависящую от абсолютных значений разностей их координат, и двойная сумма дает энергию взаимодействия всех частиц. Волновая функция Ψ, очевидно, зависит от $3N$ координат всех N частиц и при учете спина — также от N спиновых переменных σ_k:

$$\Psi=\Psi(x_1\ y_1,\ z_1,\ \sigma_1,\ \ldots,\ x_N,\ y_N,\ z_N,\ \sigma_N,\ t).$$

Квадрат модуля волновой функции толкуется как плотность вероятности в том смысле, что, умножая его на произведение элементарных объемов, мы получаем, что

$$|\Psi(x_1',\ y_1',\ z_1',\ \sigma_1',\ \ldots,\ x_N',\ y_N',\ z_N',\ \sigma_N',\ t')|^2\times$$
$$\times\Delta x_1\Delta y_1\Delta z_1,\ \ldots,\ \Delta x_N\Delta y_N\Delta z_N$$

есть вероятность того, что в момент времени t' одна частица со спином σ_1' будет обнаружена в объеме $\Delta x_1\Delta y_1\Delta z_1$, включающем координаты x'_1, y'_1, z'_1, другая — в объеме $\Delta x_2\Delta y_2\Delta z_2$ со спином σ_2' и т. д.

В силу физической тождественности частиц вероятность не должна изменяться, если мы в ее выражении взаимно переставим координаты и спины любых двух частиц. Так как произведение элементарных объемов не зависит от их порядка, то и квадрат модуля волновой функции тоже не должен измениться при перестановке координат и спинов

двух частиц. Что же касается самой функции, то таковая, очевидно, при этой перестановке должна остаться неизменной или может изменить только знак. В первом случае функция называется симметричной, во втором — антисимметричной по отношению к перестановке пространственных координат и спинов двух частиц. Простыми рассуждениями можно убедиться в том, что свойство симметрии должно быть одинаковым по отношению к перестановке координат и спинов любой пары тождественных частиц рассматриваемой системы.

Левая часть дифференциального уравнения (10.01) определяет изменение волновой функции во времени; производимые в левой части операции не меняют свойств симметрии волновой функции, так как перестановка переменных вызывает лишь изменение порядка этих операций. Следовательно, симметрия левой части уравнения совпадает с симметрией самой функции Ψ и, в силу уравнения, производная во времени, т. е. приращение функции, сохраняет ту же симметрию. Таким образом, свойство симметрии волновой функции не может изменяться со временем. Поэтому естественно предположить, что характер симметрии волновой функции, описывающей совокупность тождественных частиц, определяется свойствами самих частиц.

При переходе от квантовомеханического описания к статистическому симметричные и антисимметричные функции приводят к различным функциям распределения, которые отличаются от распределения Максвелла — Больцмана и называются соответственно статистикой Бозе — Эйнштейна и статистикой Ферми — Дирака. Опыт показывает, что частицы с целочисленным (в единицах $\hbar$) спином подчиняются распределению Бозе — Эйнштейна, а частицы с полуцелым спином — распределению Ферми — Дирака. Следовательно, первые, к числу которых из элементарных частиц относятся фотоны и некоторые сорта мезонов, должны описываться симметричными функциями. Большинство элементарных частиц, как то: электроны, позитроны, нейтроны и протоны — обладают спином, равным $\frac{\hbar}{2}$, и потому описываются антисимметричными функциями. Этот критерий применим также к суммарным спинам при описании сложных частиц, если в описываемых процессах не происходит

превращений или возбуждений частиц, нарушающих их тождественность.

Требование антисимметрии волновой функции в применении к электронам иногда называют принципом Паули, хотя чаще под этим названием фигурирует вытекающая из требования антисимметрии более частная формулировка, которую мы рассмотрим позже. В дальнейшем, поскольку мы будем заниматься электронными оболочками атомов и молекул, мы будем иметь дело только с антисимметричными функциями.

Уместно указать еще одну принципиальную особенность квантовой задачи многих частиц. В классической механике состояние системы частиц определяется заданием состояний этих частиц, образующих систему. В квантовой механике это не так. Волновая функция, описывающая состояние системы частиц, вообще говоря, не предполагает наличия состояний, описываемых волновыми функциями отдельных частиц. Более того, при описании волновыми функциями отдельных частиц мы должны, строго говоря, отказаться от описания системы в целом.

С другой стороны, точное решение волнового уравнения для системы частиц практически недостижимо, и во всех конкретных задачах мы вынуждены пользоваться приближенными методами. Общие приближенные методы, разработанные для описания стационарных состояний атомов, молекул и твердых тел, основаны на приближенной возможности составления волновой функции системы из волновых функций, приближенно описывающих отдельные частицы.

Для стационарных состояний системы N тождественных частиц волновая функция имеет вид:

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, \ldots, x_N, y_N, z_N, \sigma_N, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, \ldots, x_N, y_N, z_N, \sigma_N), \qquad (10.02)$$

и уравнение (10.01) приводится к виду:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{k=1}^{N}\nabla_k^2\psi + \sum_{k=1}^{N}U_k\psi + \sum_{n=1}^{N}\sum_{k<n}V_{kn}\psi = E\psi. \qquad (10.03)$$

Здесь U_k и V_{kn} сокращенно обозначают функции U и V уравнения (10.01).

Если бы в этом уравнении можно было пренебречь взаимодействием частиц, выражающемся суммой функций V_{kn}, то оставшееся приближенное уравнение методом разделения переменных сразу привелось бы к системе несвязанных уравнений, каждое из которых описывало бы состояние отдельной частицы во внешнем поле:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_{\alpha_k}(x_k, y_k, z_k) + U(x_k, y_k, z_k)\psi_{\alpha_k} = E_{\alpha_k}\psi_{\alpha_k}. \quad (10.04)$$

При этом решение исходного уравнения (10.03) может быть представлено произведением волновых функций отдельных частиц, а энергия E системы — суммой их энергий, т. е.

$$\psi(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_N, y_N, z_N) = \\ = \psi_{\alpha_1}(x_1, y_1, z_1) \ldots \psi_{\alpha_N}(x_N, y_N, z_N), \quad (10.05)$$

$$E = E_{\alpha_1} + E_{\alpha_2} + \ldots + E_{\alpha_N}. \quad (10.06)$$

Однако в большинстве задач мы не имеем права пренебрегать энергией взаимодействия частиц; так, например, в многоэлектронном атоме среднее значение энергии взаимодействия электронов имеет тот же порядок величины, что и средняя энергия притяжения электронов к ядру, поле которого по отношению к электронам является внешним. Тем не менее разделение переменных удается провести на основе идеи экранирования следующим способом. Если мы выделяем мысленно одну из частиц рассматриваемой системы, то ее потенциальную энергию можно разбить на две части: потенциальную энергию $U(x_k, y_k, z_k)$ частицы во внешнем поле и потенциальную энергию взаимодействия ее с остальными частицами $\sum_{n\neq k} V(|x_n - x_k|, |y_n - y_k|, |z_n - z_k|)$, зависящую также и от координат этих $N - 1$ частиц. Заменим эту вторую часть таким выражением V^*, которое приближенно представляло бы суммарное воздействие всех остальных частиц на данную частицу и зависело бы лишь от координат последней. Таким образом, говоря языком классической теории, истинное поле, создаваемое $N - 1$ частицами в точке, где находится k-я частица, заменяется приближенно таким эффективным полем, которое более или менее точно совпадает с действительным полем.

Это эффективное поле налагается на внешнее поле, т. е. можно сказать, экранирует источники внешнего поля. Так, фиксируя один электрон атома, молекулы или кристалла, мы говорим, что влияние остальных электронов на данный проявляется приближенно в экранировании атомных ядер, т. е. как бы в уменьшении их зарядов.

Итак, в уравнении (10.04), при учете взаимодействия частиц, к потенциальной энергии U добавляется функция V^*:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_{\alpha_k}(x_k,\ y_k,\ z_k)+U\psi_{\alpha_k}+V^*\psi_{\alpha_k}=E_{\alpha_k}\psi_{\alpha_k}. \qquad (10.07)$$

Выбор функции V^* можно некоторым образом обосновать, например, усредняя точное выражение энергии взаимодействия данной частицы с остальными $N-1$ частицами по координатам этих $N-1$ частиц. Так как квантовомеханическое описание с помощью волновой функции дает вероятность различных значений координат частиц, то усреднение в духе квантовой механики должно производиться с учетом вероятности.

Пусть, например, $\psi_{\alpha_n}(x_n,\ y_n,\ z_n)$ есть одно из решений уравнений (10.07), т. е. волновая функция, описывающая состояние частицы с номером n. Тогда

$$|\psi_{\alpha_n}(x_n,\ y_n,\ z_n)|^2\Delta x_n\Delta y_n\Delta z_n$$

дает вероятность обнаружения частицы в объеме $\Delta x_n\Delta y_n\Delta z_n$. Энергия взаимодействия

$$V(|x_n-x_k|,\ \ |y_n-y_k|,\ \ |z_n-z_k|)$$

двух частиц с номерами n и k, усредненная по координатам n-й частицы, представится в виде

$$V^*_{\alpha_n}(x_k,\ y_k,\ z_k)=$$
$$=\iiint V(|x_n-x_k|,\ |y_n-y_k|,\ |z_n-z_k|)\,|\psi_{\alpha_n}(x_n,\ y_n,\ z_n)|^2\times$$
$$\times\, dx_n dy_n dz_n. \qquad (10.08)$$

В случае электронов, например,

$$V(|x_n - x_k|, |y_n - y_k|, |z_n - z_k|) = \frac{e^2}{r_{nk}}, \qquad (10.09)$$

где r_{nk} — расстояние между электронами, и формула (10.08) представится в следующем виде:

$$V^*_{\alpha_n}(x_k, y_k, z_k) = e^2 \int\int\int \frac{|\psi_{\alpha_n}(x_n, y_n, z_n)|^2}{r_{nk}} dx_n dy_n dz_n. \quad (10.08')$$

Из этой формулы видно, что выражение $-e|\psi_{\alpha_n}(x_n, y_n, z_n)|^2$ в классическом наглядном толковании интеграла играет роль плотности заряда электронного облака. Пользуясь этой аналогией, конечно, надо помнить об ее ограниченности, так как речь идет о плотности облака вероятности, которое нельзя отождествлять с классической моделью распределенного заряда.

Суммируя (10.08) по $N - 1$ частицам, мы получим приближенную функцию V^*. Подставляя ее в уравнения (10.07), приходим к системе уравнений так называемого самосогласованного поля Хартри:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_k \psi_{\alpha_k}(x_k, y_k, z_k) + U\psi_{\alpha_k} + \sum_{n \neq k} \int V_{nk} |\psi_{\alpha_n}(x_n, y_n, z_n)|^2 d\tau_n \psi_{\alpha_k} = E_{\alpha_k}\psi_{\alpha_k}. \quad (10.10)$$

Уравнения этого типа были впервые предложены Д. Хартри для описания многоэлектронных атомов. Коэффициенты каждого уравнения зависят от решений ψ_{α_n} остальных уравнений системы. Функции ψ_{α_n}, будучи использованы для вычисления коэффициентов системы уравнений, должны являться сами решениями этой системы; отсюда и происхождение названия «самосогласованное поле».

Волновая функция $\psi(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_N, y_N, z_N)$ опять будет представлена в форме (10.05), т. е. произведением отдельных функций $\psi_{\alpha_k}(x_k, y_k, z_k)$, каждая из которых описывает одну частицу в поле остальных. Энергия взаимодействия каждой пары частиц появляется дважды: в уравнении как для одной, так и для другой частицы. Поэтому сумма всех E_{α_k} из системы (10.10) превышает полную энергию E системы на величину энергии взаимодействия частиц.

Во всех предыдущих рассуждениях, связанных с разделением переменных в уравнении (10.03), мы никак не учитывали факт тождественности частиц. Волновая функция (10.05) не удовлетворяет требованиям симметрии, налагаемым на волновую функцию системы тождественных частиц, и потому уравнения (10.10) Хартри для атома также не согласуются с принципом Паули. Оказывается, все же разделение переменных можно совместить с выполнением требований симметрии. Уравнение (10.03) симметрично по отношению к перестановке частиц и потому в приближенном решении вида (10.05) мы можем произвести любую перестановку частиц, сохраняя характер приближения. Так как полное число перестановок N элементов равняется $N!$, то можно построить $N!$ различных решений вида (10.05). Простая сумма всех этих $N!$ решений будет симметричной функцией по отношению к любой перестановке координат частиц, ибо такая перестановка имеет результатом лишь перемену местами слагаемых этой суммы.

Для построения антисимметричной функции путем линейной комбинации $N!$ различных произведений воспользуемся формулой определителя.

Представим функцию $\Psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, \ldots, x_N, y_N, z_N, \sigma_N)$ в виде следующего определителя:

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, \ldots, x_N, y_N, z_N, \sigma_N) =$$

$$= \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(x_1, y_1, z_1, \sigma_1), \psi_{\alpha_1}(x_2, y_2, z_2, \sigma_2), \ldots, \psi_{\alpha_1}(x_N, y_N, z_N, \sigma_N) \\ \psi_{\alpha_2}(x_1, y_1, z_1, \sigma_1), \psi_{\alpha_2}(x_2, y_2, z_2, \sigma_2), \ldots, \psi_{\alpha_2}(x_N, y_N, z_N, \sigma_N) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \psi_{\alpha N}(x_1, y_1, z_1, \sigma_1), \psi_{\alpha N}(x_2, y_2, z_2, \sigma_2), \ldots, \psi_{\alpha N}(x_N, y_N, z_N, \sigma_N) \end{vmatrix}. \quad (10.11)$$

Здесь одноэлектронные функции ψ_{α_k} в отличие от предыдущего предполагаются зависящими и от спиновых переменных. Выделение спиновой зависимости в этих функциях, т. е. переход к функциям, зависящим только от переменных x, y, z, представляет отдельную задачу. В § 12 мы проделаем это на простом примере двухэлектронных систем.

Если в определителе (10.11) произвести взаимную перестановку координат и спинов двух частиц (например, первой и второй), то такая перестановка, как нетрудно видеть,

эквивалентна перестановке двух столбцов (первого и второго) определителя, что, как известно, сводится к изменению его знака. Следовательно, волновая функция (10.11) удовлетворяет требованию антисимметрии.

После выделения зависимости от спиновых переменных для одноэлектронных волновых функций $\psi_{\alpha_k}(x_k, y_k, z_k)$ можно получить систему уравнений самосогласованного поля, соответствующего представлению полной волновой функции системы в формуле (10.11). Оказалось, что полученные уравнения отличаются от уравнений (10.10) Хартри наличием добавочных, так называемых обменных членов в этих уравнениях. Такие уравнения самосогласованного поля с обменом были получены советским физиком В. А. Фоком и называются уравнениями Фока.

Требование антисимметрии волновой функции в случае разделения переменных удовлетворяется в форме (10.11) и приводит к одному важному следствию. Если среди функций ψ_{α_k}, входящих в определитель, хотя бы две из них оказались одинаковыми, то были бы тождествеиными соответствующие две строки определителя и тогда определитель, как известно, равнялся бы нулю тождественно. Следовательно, среди функций, описывающих отдельные частицы системы, не может быть двух одинаковых. Так как функции отдельных частиц определяются их квантовыми числами, то этот результат может быть сформулирован так: в одной системе не может быть двух частиц, обладающих одинаковыми квантовыми числами. В применении к атому это означает, что четыре квантовых числа любого электрона в атоме не могут совпадать с соответствующими четырьмя квантовыми числами другого электрона, входящего в состав того же атома. Так как спиновое квантовое число электрона может принимать одно из двух значений, то в одном атоме может находиться не более двух электронов, описываемых одной и той же тройкой квантовых чисел n, l и m, иначе говоря, находящихся на одной орбите. В такой форме это положение было высказано впервые Паули и называется принципом запрета Паули. Из рассмотренного видно, что принцип Паули вытекает из квантовомеханического требования антисимметрии волновой функции в тех случаях, когда мы пользуемся приближенным понятием одноэлектронных состояний многоэлектронного атома.

Сама формулировка запрета Паули уже предполагает возможность такой приближенной трактовки многоэлектронных систем. В более общей постановке задачи запрет Паули содержится в требовании антисимметрии и это требование часто называют также принципом Паули.

§ 11. Периодическая система Д. И. Менделеева

В основе современного объяснения периодической системы элементов Д. И. Менделеева предполагается возможность приписывать квантовые числа отдельным электронам любого многоэлектронного атома. Поэтому можно сказать, что периодический закон является подтверждением приближенной применимости представления об одноэлектронных состояниях в атоме. Распределение электронов по этим состояниям регулируется двумя правилами: требованием минимума энергии и принципом Паули. Согласно этим правилам, в нормальном состоянии атома с N электронами оказываются занятыми N одноэлектронных наиболее глубоких энергетически состояний.

Периодический закон Менделеева исторически явился той основой, на которой и был сформулирован принцип Паули.

Рассмотрим построение периодической системы элементов, начиная с атома водорода и переходя последовательно к более сложным атомам. Такой переход мы будем представлять как последовательное увеличение заряда ядра на единицу и добавление одного электрона. Для определения относительного распределения энергий отдельных состояний мы будем руководствоваться результатами квантовомеханической задачи о стационарных состояниях электрона в центральносимметричном поле.

Как мы уже указывали, наличие атомного заряженного ядра позволяет считать приближенно центральносимметричным потенциальное поле, в котором находятся отдельные электроны атома. В чисто кулоновском поле ядра энергия электрона определяется главным квантовым числом n (9.06); отклонения от кулоновского характера, вызываемые наличием других электронов, имеют следствием зависимость энергии также и от азимутального квантового числа l. При этом энергия возрастает с увеличением как n, так и l.

Всё же в атомах с малым числом электронов отклонения от кулоновского характера поля проявляются менее заметно, так что зависимость энергии от числа l играет роль поправки к основной формуле, выражающей зависимость энергии от n. При возрастании числа электронов зависимость энергии электрона от квантового числа l становится все более существенной для внешних электронов, максимумы вероятности обнаружения которых расположены далеко от ядра атома. Так, например, для валентного электрона атома натрия разность уровней с квантовыми числами $n = 3$, $l = 0$ и $n = 3$, $l = 1$ составляет около 2,1 *эв*, т. е. больше половины разности уровней $n = 3$, $l = 0$ и $n = 4$, $l = 0$, равной приблизительно 3,1 *эв*.

Итак, начнем с атома водорода, заряд ядра которого в единицах электронного заряда, т. е. порядковый номер Z, и число электронов равняются единице. Основным состоянием единственного электрона будет состояние с $n = 1$ и, следовательно, с $l = 0$. В соответствии с принятой условной символикой это состояние обозначается как состояние 1s. Цифра выражает значение главного квантового числа, а буква обозначает азимутальное число l в соответствии с тем, что состояния с $l = 0$, 1, 2, 3 и т. д. обозначаются соответственно буквами s, p, d, f и т. д.

При переходе к гелию заряд ядра и число электронов увеличиваются на единицу. Второй электрон гелия также будет находиться в состоянии 1s, отличаясь от первого электрона ориентацией спина, т. е. спиновым квантовым числом. Электронная конфигурация основного состояния атома гелия обозначается как $1s^2$, где цифра два вверху означает, что в состоянии 1s находятся два электрона. Так как при $l = 0$ магнитное квантовое число также равно нулю и никакие другие значения l, отличные от нуля, при $n = 1$ невозможны, то двумя состояниями, отличающимися ориентацией спина, исчерпываются все состояния, возможные при $n = 1$. Следовательно, по принципу Паули в атоме только два электрона могут обладать квантовым числом $n = 1$. Эти два электрона образуют так называемый K-слой электронной оболочки атома.

Добавляя еще один электрон, т. е. переходя к атому лития, мы должны приписать третьему электрону состояние, соответствующее следующему значению главного кван-

тового числа $n = 2$. Совокупность всех состояний, обладающих главным квантовым числом, равным двум, образует второй, так называемый L-слой атома. При $n = 2$ возможны два значения l, а именно $l = 0$ и $l = 1$, и так как состояние с меньшим l лежит глубже состояний с бо́льшим l при заданном n, то третий электрон лития занимает состояние 2s. Различие энергий между состояниями 1s и 2s, отличающихся главным квантовым числом, весьма значительно и потому 2s-электрон лития связан в атоме много слабее, нежели электроны K-слоя, и, следовательно, в большей степени подвержен внешним воздействиям. Поэтому оптические и химические свойства лития обусловлены этим внешним электроном. Замкнутость K-слоя у гелия обусловливает его химическую инертность.

В состояние 2s мы можем поместить еще один электрон и потому конфигурация следующего за литием четырехэлектронного атома бериллия будет $1s^2 2s^2$. Добавлением пятого электрона при переходе от бериллия к бору начинается заполнение состояний 2p. Так как в p-состояниях возможны три различных значения магнитного квантового числа $m = 1, 0, -1$, то с учетом двух возможных ориентаций спина мы получаем всего шесть различных 2p-состояний, которые и заполняются последовательно у бора, углерода, азота, кислорода, фтора и неона. Таким образом, у неона заканчивается построение L-слоя, включающего в себя восемь электронов: электронная конфигурация неона запишется как $1s^2 2s^2 2p^6$. Неон представляет собою, подобно гелию, химически инертный элемент. У атома фтора не хватает одного электрона для заполнения группы 2p-состояний. В аналогичном состоянии находятся, как будет видно из дальнейшего, остальные галогены: хлор, бром и иод. Во всех этих случаях энергетически выгодным является присоединение лишнего электрона, т. е. образование отрицательного иона. Сравнительно большая энергия сродства к электрону и определяет электроотрицательный характер галогенов (см. табл. I в приложении).

Добавлением одиннадцатого электрона у атома натрия начинается построение M-слоя. Этот одиннадцатый электрон является сравнительно слабо связанным валентным электроном в s-состоянии, подобно третьему электрону лития; отсюда и проистекает химическое сходство этих

элементов. Слабая связь валентного электрона обусловливает легкость их отрыва, т. е. электроположительность этих элементов (см. табл. I в приложении).

Дальнейшее заполнение одноэлектронных состояний и слоев атомов видно из табл. 1.

От натрия до аргона происходит заполнение восьми состояний 3s и 3p, образующих малый период. Этими состояниями не исчерпывается слой M, так как при $n = 3$, наряду со значениями $l = 0$ и $l = 1$, возможно еще значение $l = 2$. Учтя две ориентации спина и пять возможных значений магнитного квантового числа $m = -2, -1, 0, +1, +2$, соответствующих различным ориентациям момента количества движения, мы получаем десять различных 3d-состояний. В результате подсчета убеждаемся, что в M-слое имеется $2 + 6 + 10 = 18$ одноэлектронных состояний. Но у следующих за аргоном элементов калия и кальция происходит заполнение 4s-состояний и только после этого, начиная с двадцать первого элемента скандия происходит заполнение группы 3d-состояний. Очевидно, зависимость энергии от азимутального квантового числа становится настолько заметной, что энергетический уровень 4s-состояний лежит глубже уровня 3d-состояний. Впрочем, разность энергий этих двух состояний изменяется по мере увеличения числа электронов и даже меняет знак при переходе от ванадия к хрому и от хрома к марганцу, а также при переходе от никеля к меди и цинку. Таким образом, образование малого периода, соответствующего заполнению 4s- и 4p-состояний, сопровождается застройкой подслоя 3d-состояний. Аналогичным путем происходит образование малого периода из электронов 5s и 5p: здесь вклинивается частичная достройка слоя N, т. е. заполнение 4d-состояний. Окончательная достройка N-слоя, т. е. заполнение 4f-состояний, происходит значительно позже, в группе редких земель, после того как уже заполнены состояния 6s и 5p. При переходе к тяжелым атомам первоначально простая последовательность заполнения одноэлектронных состояний усложняется учащающимися случаями частичной и полной достройки слоев. Порядок заполнения и, следовательно, конфигурация последних элементов таблицы установлены лишь в самое последнее время.

Таблица 1

Распределение электронов в атомах

Порядковый номер	Химический символ	K	L		M			N				O				P			Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
1	H	1																	
2	He	2																	
3	Li	2	1																
4	Be	2	2																
5	B	2	2	1															
6	C	2	2	2															
7	N	2	2	3															
8	O	2	2	4															
9	F	2	2	5															
10	Ne	2	2	6															
11	Na	2	2	6	1														
12	Mg	2	2	6	2														
13	Al	2	2	6	2	1													
14	Si	2	2	6	2	2													
15	P	2	2	6	2	3													
16	S	2	2	6	2	4													
17	Cl	2	2	6	2	5													
18	Ar	2	2	6	2	6													
19	K	2	2	6	2	6	—	1											
20	Ca	2	2	6	2	6	—	2											

21	Sc	2	2	6	2	6	1	2											
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2											
23	V	2	2	6	2	6	3	2											
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1											
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2											
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2											
27	Co	2	2	6	2	6	7	2											
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2											
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1											
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2											
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1										
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2										
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3										
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4										
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5										
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6	—	—	1							
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6	—	—	2							
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1	—	2							
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2	—	2							
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4	—	1							
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5	—	1							
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6	—	1							
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7	—	1							
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8	—	1							
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	—							
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	1							
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2							
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	1						
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	2						

Продолжение табл. 1

Порядковый номер	Химический символ	K	L		M			N				O				P			Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	3						
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	4						
53	J	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	5						
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6						
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	—	—	1			
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	—	—	2			
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	1	—	2			
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	—	2			
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	1	—	2			
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	1	—	2			
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	1	—	2			
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	1	—	2			
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	1	—	2			
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	—	2			
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6	1	—	2			
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	1	—	2			
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	1	—	2			
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	1	—	2			
69	Tu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	1	—	2			
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6	1	—	2			
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	—	2			

72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	—	2			
73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	—	2			
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	—	2			
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	—	2			
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	—	2			
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	—	2			
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	8	—	2			
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	1			
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2			
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	1		
82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	2		
83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	3		
84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	4		
85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	5		
86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6		
87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	—	1
88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	—	2
89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	1	2
90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1	2	6	1	2
91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6	1	2
95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6	1	2
96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1	2
98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6	1	2
99	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	1	2
100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	1	2
101	Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6	1	2
102	No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6	1	2

Последние элементы, от 93 до 102, получены, как известно, искусственным путем в результате ядерных превращений урана.

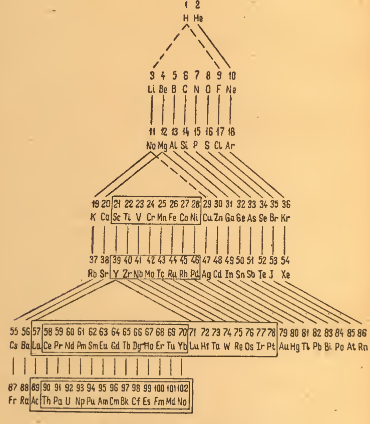


Рис. 13. Периодическая система элементов.

На основании таблицы нетрудно заключить, что периодический закон Менделеева обусловлен слоистым строением электронных оболочек атома. В основе сходства химических и оптических свойств групп атомов лежит сходство электронных конфигураций внешних электронов.

Более наглядно эта связь выражается рис. 13, представляющим один из вариантов изображения периодической системы, приписываемый обычно Бору, хотя он также в свое время был предложен Д. И. Менделеевым.

Таблица 1 делает излишними какие-либо пояснения этой схемы. Подробное качественное объяснение химических свойств атомов будет дано в следующей главе.

Для теоретического количественного исследования свойств атомов необходимо получить решение соответствующего уравнения Шредингера для различных состояний отдельных атомов. Приближенные квантовомеханические расчеты выполнены для многих атомов на основе того разделения переменных, которое выражается в применении одноэлектронных функций. В некоторых случаях расчеты ограничивались приближенными аналитическими выражениями этих функций. В. А. Фоком с сотрудниками в Ленинграде и Д. Хартри в Англии разработаны способы получения более точных решений путем численного интегрирования уравнений Фока.

§ 12. Двухэлектронные системы. Атом гелия

Будем в дальнейшем называть шредингеровской функцией волновую функцию, содержащую только пространственные координаты частиц, т. е. не зависящую от спиновых переменных. Волновую функцию, содержащую также и спиновые переменные частицы, назовем полной волновой функцией. В результате решения уравнения Шредингера при отсутствии магнитного поля мы получаем лишь шредингеровскую функцию, так как спин не включен в коэффициенты уравнения. Требование определенного класса симметрии волновой функции по отношению к перестановкам частиц имеет в виду полную волновую функцию, включающую спиновые переменные. Из этого общего требования в частных случаях вытекают определенные требования к симметрии шредингеровских функций. Различные классы симметрии этих последних определяются взаимной ориентацией спинов частиц, входящих в систему, а установление характера симметрии шредингеровских функций в общем случае представляет отдельную задачу.

Сравнительно просто можно установить свойства симметрии шредингеровской функции для двухэлектронной системы. Здесь возможны лишь два класса симметрии — симметричный и антисимметричный. Стационарное состояние двухэлектронной системы можно охарактеризовать также величиной суммарного спина двух электронов и его проекцией. Введя спиновое квантовое число S, определяющее квадрат спина по формуле $S(S+1)\hbar^2$ (подобно квантовым числам l и j), получаем для него два возможных значения — нуль и единица. Так как спин каждого из электронов может принимать лишь две ориентации, то суммарный спин может равняться лишь нулю или единице в зависимости от того, имеют ли спины электронов одинаковые или противоположные направления. В случае $S = 1$ возможны три состояния, отличающихся проекциями спина на заданное направление; $S = 0$ дает лишь одно решение.

Проведем операцию перестановки переменных в волновой функции в два приема, отделив операцию перестановки пространственных координат от перестановки спиновых переменных. Результатом обеих перестановок должно быть изменение знака полной волновой функции. Очевидно, что если спины электронов имеют одинаковое направление, то их перестановка не может вообще изменить волновой функции, и тогда знак функции должен измениться при перестановке пространственных координат. Отсюда мы заключаем, что зависимость волновой функции от пространственных координат, т. е. шредингеровская функция, должна быть антисимметричной при одинаковой ориентации спинов, т. е. в случае $S = 1$. В случае противоположной ориентации спинов имеет место обратное: перестановка спиновых координат меняет знак функции, а перестановка пространственных координат оставляет функцию неизменной. Таким образом, при $S = 0$ шредингеровская функция должна быть симметрична по отношению к перестановке координат электронов. Эти различные свойства симметрии двухэлектронной шредингеровской функции обусловливают, как мы увидим, разделение энергетических уровней на два класса.

Пользуясь разделением переменных, т. е. применяя одноэлектронные функции $\psi_k(x, y, z)$, мы можем явно написать симметричную и антисимметричную комбинации. Пусть один электрон находится в состоянии ψ_k, а другой — в со-

стоянии ψ_n, где k и n символически обозначают совокупности квантовых чисел, характеризующих состояние электронов (например, в атоме это будут совокупности квантовых чисел n, l и m). Тогда соответствующие этой конфигурации симметричная ψ_+ и антисимметричная ψ_- функции будут иметь вид:

$$\left.\begin{aligned} \psi_+(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) &= \\ = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_k(x_1, y_1, z_1)\psi_n(x_2, y_2, z_2) &+ \\ + \psi_k(x_2, y_2, z_2)\psi_n(x_1, y_1, z_1)], \\ \psi_-(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) &= \\ = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_k(x_1, y_1, z_1)\psi_n(x_2, y_2, z_2) &- \\ - \psi_k(x_2, y_2, z_2)\psi_n(x_1, y_1, z_1)]. \end{aligned}\right\} \qquad (12.01)$$

Множитель $\frac{1}{\sqrt{2}}$ принят для того, чтобы удовлетворить условию нормировки ψ_+ и ψ_-. Свойства симметрии нетрудно проверить, произведя перестановку координат электронов.

Рассмотрим конкретную двухэлектронную систему — атом гелия. Уравнение Шредингера для стационарных состояний атома имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi - 2e^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\psi + \frac{e^2}{r_{12}}\psi = E\psi. \quad (12.02)$$

Воспользуемся разделением переменных, причем для упрощения вычислений будем сначала пренебрегать энергией взаимодействия $\frac{e^2}{r_{12}}$ электронов. Тогда одноэлектронные функции ψ_k и ψ_n будут описывать одноэлектронные состояния иона гелия, т. е. являться решениями уравнений [см. (10.04)]:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_k - \frac{2e^2}{r}\psi_k &= E_k\psi_k, \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_n - \frac{2e^2}{r}\psi_n &= E_n\psi_n. \end{aligned}\right\} \qquad (12.03)$$

Эти функции, конечно, будут менее удовлетворительны, чем решения соответствующих уравнений Фока, но сущест-

венная особенность последних — наличие обменных членов, получится в дальнейшем при соблюдении принципа Паули в форме (12.01).

Для вычисления полной энергии E атома мы подставим симметричную функцию ψ_+ из (12.01) в уравнение (12.02) и затем, подобно (8.08), умножим на ψ_+^* правую и левую части уравнения и проинтегрируем по координатам обоих электронов. Воспользовавшись тем, что входящие в ψ_+ функции ψ_k и ψ_n удовлетворяют уравнениям (12.03) и ортогональны между собой, мы можем полученную формулу для энергии E_+ симметричного состояния представить в виде

$$E_+ = E_k + E_n + K + A. \qquad (12.04)$$

Здесь буквами K и A обозначены интегралы:

$$K = e^2 \int\int \frac{|\psi_k(x_1, y_1, z_1)|^2 \, |\psi_n(x_2, y_2, z_2)|^2}{r_{12}} \, d\tau_1 d\tau_2, \qquad (12.05)$$

$$A = e^2 \int\int \frac{\psi_k^*(x_1, y_1, z_1)\, \psi_n(x_1, y_1, z_1)\, \psi_k(x_2, y_2, z_2)\, \psi_n^*(x_2, y_2, z_2)}{r_{12}} \times \\ \times d\tau_1 d\tau_2. \qquad (12.06)$$

Проделав те же самые вычисления для антисимметричного состояния, пользуясь функцией ψ_- из (12.01), получаем:

$$E_- = E_k + E_n + K - A. \qquad (12.07)$$

Интеграл K представляет как бы энергию кулоновского отталкивания электронов, усредненную по плотностям их вероятности или, говоря языком наглядных представлений, он выражает энергию взаимодействия элементарных зарядов, размазанных с плотностями $-e|\psi_k|^2$ и $-e|\psi_n|^2$. Как и полагается для энергии взаимного отталкивания электронов, интеграл, очевидно, положителен. Обычно его называют кулоновским интегралом; это название оправдывается его классическим толкованием.

Неразличимость электронов и основанный на ней принцип Паули приводят к появлению добавочного интеграла A в формулах энергии, который также обусловлен кулоновским отталкиванием электронов $\frac{e^2}{r_{12}}$. Правда, он входит в формулы (12.04) и (12.07) с различными знаками и не имеет

простого классического толкования. Его появление приводит к тому, что симметричное и антисимметричное решения, соответствующие одним и тем же двум одноэлектронным состояниям ψ_k и ψ_n, приводят к разным энергетическим уровням. В результате получаются две системы уровней: уровни, соответствующие симметричным решениям, называемые уровнями парагелия, и уровни, соответствующие антисимметричным решениям, называемые уровнями ортогелия.

Вспомним еще, что антисимметричная шредингеровская функция соответствует трем различным ориентациям суммарного спина; взаимодействие спинового и орбитального моментов атома имеет следствием расщепление уровней ортогелия в триплеты. Уровни парагелия являются одиночными. Совершенно аналогичное разделение уровней на сингулеты и триплеты имеет место и у других атомов с двумя внешними, оптическими электронами.

Расщепление энергетического уровня заданной электронной конфигурации на термы, соответствующие различным значениям суммарного спинового момента, не исчерпывает всей картины расщепления. При заданной электронной конфигурации термы могут различаться также значениями суммарного орбитального момента количества движения. Так, в случае двух электронов с азимутальными квантовыми числами l_1 и l_2 вводится суммарное азимутальное число L, которое в зависимости от взаимной ориентации орбитальных моментов может принимать одно из ряда значений

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \ \ldots, \ |l_1 - l_2|.$$

Соответствующие формулы энергетических уровней также различаются комбинациями обменных интегралов. В случае нескольких электронов картина расщепления термов заданной конфигурации естественно усложняется. Соображения, основанные на векторном сложении квантованных моментов l, s и j, составляющие так называемую векторную модель атома, позволяют в каждом отдельном случае провести классификацию состояний атомов.

Наряду с квантовыми числами L и S, определяющими величины орбитального и спинового моментов количества движения атома, вводится квантовое число J, определяющее

квадрат величины полного момента количества движения атома по формуле $\hbar^2 J(J+1)$. Квантовое число J при заданных L и S может принимать значения

$$J = L + S,\ L + S - 1,\ \ldots,\ |L - S|,$$

т. е. в случае $S \leqslant L$, $2S + 1$ значений. Совокупность $2S + 1$ состояний с заданными L и S и различными J образует мультиплет, составляющие которого расщепляются в силу магнитных взаимодействий спиновых и орбитальных моментов. В спектроскопии принята следующая символика обозначений: термы с $L = 0, 1, 2, \ldots$ обозначаются буквами S, P, D, ... , число $2S + 1$, обозначающее мультиплетность, ставится в виде индекса слева вверху, а число J — внизу справа, т. е. ${}^{2S+1}L_J$; например, основное состояние атома хлора обозначается как ${}^2P_{3/2}$, что означает $L = 1$, $S = \frac{1}{2}$, $J = \frac{3}{2}$ и т. п.

ГЛАВА III

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНОСТИ

Одним из наиболее общих понятий химии является понятие о валентности атомов. Это понятие, установленное в 50-х годах прошлого века, получило свое наиболее полное развитие и последовательное применение в теории химического строения, созданной в 60-х годах русским химиком А. М. Бутлеровым. Говоря словами А. М. Бутлерова, суждение о химическом строении молекул иеотделимо от принципа атомности — валентности. Как известно, последовательное применение понятия валентности лежало в основе предсказания А. М. Бутлеровым возможных случаев изомерии. Структурная теория, опираясь на понятие валентности, позволила выяснить строение сложиых соединений, указать пути синтеза многих практически важных веществ и систематизировать огромиый опытный материал органической химии.

В дальнейшем развитии химии было создано представление о направленности валентиости, которое легло в основу стереохимии.

В связи с развитием физических зианий о строеиии атомов с 1913 г. начались попытки переноса в химию электроиных представлений, установления связи между физическими и химическими свойствами атомов и в частиости между валентностью и структурой электронных оболочек атомов. Так, иа основе периодической системы элементов, сопоставляя опытные данные химии и представления об электронных оболочках атомов, химия пришла к заключению, что каждой валентной связи между двумя атомами можно сопоставить пару электронов, по одному от внешней оболочки каждого атома. Физическое представление о характере химических сил имелось лишь в частном случае иоииой связи. Образоваиие самих иоиов объясиялось пред-

ставлением об особой устойчивости замкнутых электронных оболочек, подобных оболочкам атомов инертных газов. Так, при соединении, например, натрия с хлором один электрон натрия переходит к хлору, в результате чего образуется положительный ион натрия с электронной структурой неона и отрицательный ион хлора со структурой аргона. Эти ионы, притягиваясь один к другому по закону Кулона, образуют ионную молекулу Na^+Cl^-. Для объяснения устойчивого равновесия ионов необходимо было ввести еще предположение об отталкивательных силах между ионами.

Что же касается природы ковалентных связей, то в этом вопросе классическая физика и теория Бора не могли создать обоснованного представления о происхождении химических сил.

В конечном счете природа валентности и ее свойства насыщаемости и направленности не нашли своего объяснения в физике того времени. Эти принципиальные понятия химической теории и ряд других вопросов химии получили освещение лишь в квантовой механике.

§ 13. Теория гомеополярной связи

В молекуле водорода мы имеем простейший пример гомеополярной связи. Поэтому вскоре после открытия квантовой механики в 1927 г. В. Гейтлер и Ф. Лондон предприняли попытку квантовомеханического расчета основного стационарного состояния молекулы H_2. Успех этой попытки послужил основой всего дальнейшего развития квантовой химии.

Все молекулы состоят из атомных ядер и электронов. Ввиду большого различия масс ядер и электронов мы можем утверждать, что относительное движение ядер происходит в сотни раз медленнее, чем движение электронов. Поэтому можно решать задачу о стационарных состояниях электронов, пренебрегая движением ядер, т. е. рассматривать электроны в поле силовых центров. Относительное расположение этих силовых центров, т. е. атомных ядер, определяет пространственную конфигурацию молекулы, причем устойчивое равновесие отвечает минимуму энергии молекулы. Относительное движение ядер, т. е. колебания ато-

мов, и вращение молекулы как целого представляют отдельные задачи и будут рассмотрены позже. Разделение задач об электронном движении и движении ядер представляет собою упрощение, не оказывающее заметного влияния на результаты теории химической связи, и в этой последней мы можем ограничиться электронной задачей.

Переходим к этой задаче. Молекула водорода состоит из двух ядер и двух электронов. Обозначим буквами a и b ядра атомов A и B, а цифрами *1* и *2* — электроны. Обозначения расстояний между отдельными частицами даны на рис. 14. Уравнение для стационарных состояний электронов в поле двух ядер имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z_2^2}\right)-$$
$$-e^2\left(\frac{1}{r_{1a}}+\frac{1}{r_{2b}}+\frac{1}{r_{1b}}+\frac{1}{r_{2a}}-\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{R}\right)\psi=E\psi. \quad (13.01)$$

При этом мы включили в уравнение также член $\frac{e^2}{R}$, т. е. потенциальную энергию отталкивания ядер. Предложенный Гейтлером и Лондоном метод приближенного решения этого уравнения состоит в следующем. Представим себе оба нейтральных атома A и B водорода удаленными друг от друга на такое большое расстояние R, что их взаимодействием можно пренебречь. Пусть ψ_a — волновая функция основного состояния электрона атома A, а ψ_b — волновая функция электрона, связанного с ядром b, т. е. ψ_a и ψ_b суть решения уравнений:

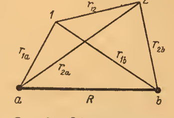


Рис. 14. Обозначения расстояний между электронами и ядрами в молекуле водорода.

$$\left.\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_k^2\psi_a-\frac{e^2}{r_{ka}}\psi_a=E_0\psi_a,\\ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_k^2\psi_b-\frac{e^2}{r_{kb}}\psi_b=E_0\psi_b.\end{aligned}\quad (k=1,\ 2)\right\}\quad (13.02)$$

Здесь E_0 очевидно представляет энергию основного состояния изолированного атома водорода. Система двух

разделенных атомов водорода обладает энергией $2E_0$ и описывается линейной комбинацией произведений атомных функций ψ_a и ψ_b вида $\psi_a(1)\psi_b(2)$ и $\psi_a(2)\psi_b(1)$. Цифры 1 и 2, используемые в качестве аргументов функций ψ_a и ψ_b ради краткости, заменяют совокупности переменных x_1, y_1, z_1 и x_2, y_2, z_2.

При исследовании свойств симметрии шредингеровской функции для двух электронов мы установили, что она может быть симметричной или антисимметричной в зависимости от величины суммарного спина. Аналогично формулам (12.01), составляем из произведений $\psi_a\psi_b$ симметричную ψ_+ и антисимметричную ψ_- функции:

$$\left.\begin{aligned} \psi_+ &= N_+[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)], \\ \psi_- &= N_-[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]. \end{aligned}\right\} \qquad (13.03)$$

Коэффициенты N_+ и N_- определяются из условия нормировки и отличны от $\frac{1}{\sqrt{2}}$, так как ψ_a и ψ_b не ортогональны между собой. Обозначив через S так называемый интеграл наложения

$$S = \int \psi_a(k)\psi_b(k)\,d\tau_k, \qquad (13.04)$$

получим для N_+ и N_- выражения:

$$N_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}, \quad N_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}}. \qquad (13.05)$$

Волновые функции ψ_+ и ψ_- описывают два состояния системы, состоящей из двух удаленных один от другого атомов водорода, каждый из которых находится в основном состоянии с энергией E_0. Симметричная функция ψ_+ соответствует взаимной компенсации электронных спинов и, следовательно, сингулетному состоянию, а антисимметричная ψ_- — параллельной ориентации спинов, т. е. триплетному состоянию.

Представим теперь атомы сближенными на конечное расстояние R, при котором заметны силы взаимодействия между частицами, относящимися к различным атомам, и появляется соответственно добавочная энергия взаимодействия. Очевидно, при этих расстояниях функции (13.03) уже не будут удовлетворять уравнению Шредингера (13.01).

Если мы все же пренебрежем изменением волновых функций и вычислим энергию системы, приняв в качестве приближенных функций ψ_+ и ψ_- из (13.03), то не можем рассчитывать на хорошее согласие с опытом. Тем не менее такой грубый расчет выясняет важные особенности взаимодействия атомов. Опуская самые вычисления, производство которых не представляет особых трудностей, укажем лишь в общих чертах метод расчета. Умножаем уравнение (13.01) слева на ψ^* и, подставляя в качестве ψ поочередно ψ_+ и ψ_- из (13.03), интегрируем каждый раз по координатам обоих электронов. Заметим, что функции ψ_a и ψ_b основного состояния атома водорода и, следовательно, также ψ_+ и ψ_-, — вещественны и потому квадраты модулей функций можно заменить просто квадратами функций. Используя уравнения (13.02), результаты вычислений можно записать так:

$$E_+ = 2E_0 + \frac{K+A}{1+S^2}, \quad E_- = 2E_0 + \frac{K-A}{1-S^2}. \quad (13.06)$$

Здесь буквами K и A обозначены интегралы:

$$\left.\begin{aligned} K &= e^2 \int\int \psi_a^2(1)\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_{1b}}-\frac{1}{r_{2a}}\right)\psi_b^2(2)\,d\tau_1 d\tau_2, \\ A &= e^2 \int\int \psi_a(1)\psi_b(1)\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_{1b}}-\frac{1}{r_{2a}}\right)\times \\ &\qquad \times\psi_a(2)\psi_b(2)\,d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned}\right\} \quad (13.07)$$

Первый интеграл может быть истолкован с помощью представления об одноэлектронных состояниях как энергия кулоновского взаимодействия атомов. Его можно разбить на отдельные слагаемые, каждое из которых имеет простое толкование:

$$K = \frac{e^2}{R} + e^2 \int\int \frac{\psi_a^2(1)\psi_b^2(2)}{r_{12}}\,d\tau_1 d\tau_2 - \\ - e^2 \int \frac{\psi_a^2(1)}{r_{1b}}\,d\tau_1 - e^2 \int \frac{\psi_b^2(2)}{r_{2a}}\,d\tau_2.$$

Первый член выражает энергию отталкивания ядер, находящихся на определенном расстоянии R; второй представляет усредненную по облакам их вероятности энергию кулоновского отталкивания электронов, отнесенных

к разным атомам; третий член дает энергию кулоновского притяжения электрона, находящегося в атоме A, к ядру соседнего атома B и четвертый — энергию притяжения электрона, принадлежащего атому B, к ядру атома A.

Что же касается интеграла A, называемого обменным, то он не имеет простого наглядного толкования, подобного толкованию кулоновского интеграла K. В подынтегральное выражение A входят произведения $\psi_a\psi_b$, которые, в отличие от ψ_a^2 и ψ_b^2, не могут быть истолкованы как плотности вероятности. Обменный интеграл появился вследствие того, что в силу тождественности электронов, по требованию принципа Паули, мы составляем симметричную и антисимметричную приближенные волновые функции путем комбинации произведений атомных функций, различающихся перестановкой координат электронов. Строго говоря, квантовомеханическое среднее значение энергии кулоновского взаимодействия атомов равно сумме кулоновского и обменного членов, и их разделение является результатом применяемого приближенного метода. Но, с другой стороны, выделение обменного интеграла имеет положительную сторону, состоящую в том, что здесь наглядно разделяются классические и квантовомеханические черты химической связи.

Подобное разделение в более простых выражениях имело место в задаче атома гелия и приводило к расщеплению уровней ортогелия и парагелия. Обменный интеграл входит с положительным знаком в формулу для энергии сингулетного состояния и с отрицательным — в формулу энергии триплетного состояния. Но, в отличие от двухэлектронного атома, здесь обменный интеграл, как показали численные расчеты, отрицателен и потому $E_+ < E_-$.

Самое название интеграла обменным следует признать неудачным, так как при поверхностном изучении теории оно может внушить неправильное представление о якобы происходящем в действительности обмене атомов электронами и возникающих отсюда новых обменных силах как причине химической связи. В действительности мы видим, что в уравнении Шредингера учитываются только электростатические взаимодействия электронов и ядер и что, следовательно, квантовая теория молекул не вводит никаких новых сил.

На рис. 15 представлен вычисленный по формулам (13.06) и (13.07) ход энергии молекулы в зависимости от межъядерного расстояния для симметричного и антисимметричного состояний. Различие знаков перед A в формулах (13.06) приводит к качественному различию обоих состояний. Кривая E_-, соответствующая антисимметричной функции ψ_-, т. е. параллельной ориентации спинов, выражает отталкивание атомов на любых расстояниях R. Кривая E_+ имеет

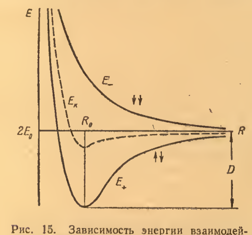


Рис. 15. Зависимость энергии взаимодействия атомов водорода от межъядерного расстояния.

минимум в точке R_0 и соответствует отталкиванию атомов на расстояниях, меньших R_0, а на расстояниях, превышающих R_0, выражает притяжение. При возрастании R обе кривые асимптотически стремятся, как и должно, к значению $2E_0$, так как на больших расстояниях взаимодействие атомов исчезает и энергия равняется просто сумме энергий изолированных атомов.

Наличие минимума на кривой E_+ означает, что при сближении атомов с антипараллельными спинами электронов возможно образование устойчивой молекулы H_2 с энергией связи D, равной глубине минимума. Действительно, глубина минимума и есть та энергия, которую нужно доставить молекуле, чтобы атомы, находящиеся на равновесном

расстоянии R_0, удалить один от другого, т. е. вызвать диссоциацию молекулы.

Свойства симметрии и, следовательно, знак обменного интеграла связаны с ориентацией электронных спинов. Но отсюда нельзя заключать, что связь определяется взаимодействием спинов, так как в действительности магнитное взаимодействие спинов слишком мало́ и не включено в уравнение Шредингера. Суммарный спин играет как бы роль указателя, обозначающего характер кривой E (R).

Сравнение кривых E_+ и E_- наглядно показывает, что гомеополярная связь объясняется наличием обменного интеграла. Более того, оказывается, что и самая величина энергии связи почти точно равняется величине обменного интеграла. Действительно, если в формулах (13.06) отбросить обменный интеграл A и интеграл наложения S, сохранив лишь классически истолковываемый кулоновский член, то соответствующие вычисления приводят к результатам, нанесенным на рис. 15 пунктирной кривой $E_к$ с очень слабым минимумом вблизи R_0. Это лишний раз подчеркивает квантовую природу гомеополярной связи.

Говоря о квантовой природе гомеополярной связи двух электронов, мы имеем в виду ту особенность системы тождественных частиц, которая связана с их физической неразличимостью и в квантовой теории выражается требованием надлежащей симметрии волновой функции, описывающей систему тождественных частиц. Эта особенность квантовых систем объясняет нам неудачи попыток теории гомеополярной связи, основанных на классическом описании системы ядер и электронов.

Симметрия и антисимметрия шредингеровской функции двух электронов соответственно их суммарному спину имеет следствием то, что электронное облако молекулы при сближении атомов не складывается аддитивно из электронных облаков последних: в пространстве между ядрами происходит усиление или ослабление плотности суммарного облака, которое проявляется в формуле энергии в виде обменного интеграла. Суммарный электронный заряд между ядрами оказывает стягивающее действие на ядра и в случае его усиления, соответствующего положительному знаку обменного интеграла, приводит к связи атомов. Ослабление же заряда в пространстве между ядрами приводит к умень-

шению экранирования ядер, и отталкивание последних будет перевешивать стягивающие силы.

Численные результаты, полученные для кривой E_+ по формулам (13.06), таковы:

$$R_0 = 0{,}87 \cdot 10^{-8}\ см, \quad D = 72{,}4\ ккал/моль.$$

Сравнение их с экспериментальными значениями

$$R_0 = 0{,}74 \cdot 10^{-8}\ см \quad и \quad D = 109\ ккал/моль$$

показывает недостаточную удовлетворительность теоретического значения энергии связи и несколько лучшее совпадение значений равновесного расстояния. Расхождение значений D не явилось неожиданным, ибо использование атомных функций электронов, справедливое лишь на очень больших расстояниях атомов, является весьма грубым приближением на расстояниях, близких к равновесному.

При дальнейшем улучшении точности расчета необходимо так или иначе учесть деформацию атомных оболочек, вызываемую их взаимодействием. В приближении Гейтлера — Лондона учитывается лишь неаддитивность электронных плотностей атомов, обусловленная общим требованием надлежащей симметрии волновой функции. Тем не менее в этом приближении достигается около 70% опытного значения энергии связи и таким образом выясняется качественная природа валентности. Полученные результаты создают уверенность в том, что более точные квантовомеханические расчеты приведут к согласию с опытом и что вопросы химической связи найдут свое полное разрешение в квантовой механике. Последующими усовершенствованиями методов расчета для молекулы водорода действительно удалось достигнуть полного согласия теоретических результатов с экспериментальными. Правда, в этих точных расчетах теряется простота и наглядность, присущие более грубому методу Гейтлера — Лондона.

§ 14. Спин и валентность

Квантовая механика дает простое объяснение валентности, согласующееся с основными химическими фактами в той мере, в какой применима самая идея валентности. Результаты квантовомеханического расчета молекулы во-

дорода показали, что из четырех возможных состояний двухатомной системы, характеризуемых определенными значениями суммарного спина двух электронов, три состояния, соответствующие параллельной ориентации спинов, не приводят к связи, и только состояние, характеризуемое взаимной компенсацией спинов, соответствует устойчивой молекуле. Сопоставляя этот результат с положением о том, что валентному штриху соответствует пара связывающих электронов, естественно заключить, что насыщение валентности состоит во взаимной компенсации спинов пары валентных электронов. Следовательно, число свободных валентностей атома определяется числом электронов с некомпенсированными спинами. Для проверки этого вывода установим на его основе валентные состояния атомов первых периодов системы Менделеева и сравним с опытными химическими данными.

Атом водорода обладает одним электроном в состоянии 1s и потому должен быть одновалентным. В атоме гелия имеются два электрона в состоянии 1s. Согласно принципу Паули, спины этих электронов имеют противоположные направления и, следовательно, их суммарный спин имеет определенное значение, равное нулю. Следовательно, в основном состоянии атом гелия не обладает свободными валентностями, что и подтверждается его химической инертностью. Три электрона атома лития образуют конфигурацию $1s^2 2s$; электроны K-слоя не дают валентности и единственная свободная валентность атома обусловлена 2s-электроном.

Основное состояние $1s^2 2s^2$ атома бериллия не обладает валентностью, так как по принципу Паули суммарный спин двух 2s-электронов, подобно спину электронов K-слоя, равен нулю. Впрочем, сравнительно слабое внешнее воздействие может перевести один из 2s-электронов в 2p-состояние. Разница энергий 2s- и 2p-состояний бериллия составляет около 2,7 *эв*, т. е. сравнительно невелика. В результате такого возбуждения образуется конфигурация $1s^2 2s 2p$, в которой спины 2s- и 2p-электронов могут быть любыми и атом будет двухвалентным. Образование химических связей всегда дает выигрыш в энергии и потому энергия, потребная на возбуждение атома, сообщается в процессе химической реакции. Так как определенные

значения квантового числа l сохраняются лишь в центрально-симметричном поле, то, строго говоря, для вступающих в связь электронов понятие s- и p-состояний теряет смысл, потому что центральная симметрия поля, в котором находятся валентные электроны, сильно нарушается соседними атомами. Поэтому, говоря о возбуждении бериллия, мы имеем в виду некоторый непрерывный процесс образования связи, сопровождающийся непрерывным же изменением вида волновых функций электронов.

Атом бора имеет конфигурацию $1s^2 2s^2 2p$, которая обладает одной свободной валентностью 2p-электрона. Он может сделаться трехвалентным, подобно только что рассмотренному двухвалентному бериллию, в результате одноэлектронного перехода $2s \rightarrow 2p$, создающего конфигурацию $1s^2 2s 2p^2$. Напомним, что в p-состоянии могут находиться одновременно шесть электронов с взаимно компенсированными спинами, а значит, от одного до трех электронов со свободными спинами. Следовательно, все три электрона конфигурации $2s 2p^2$ могут дать свободные валентности.

Конфигурация $1s^2 2s^2 2p^2$ основного состояния следующего за бором атома углерода может дать две свободные валентности. Одноэлектронный переход $2s \rightarrow 2p$ увеличивает число валентностей на два. В самом деле, в образовавшейся при таком переходе конфигурации $1s^2 2s 2p^3$ три 2p-электрона и один 2s-электрон могут иметь любые спины, т. е. образовать четыре свободные валентности. Действительно, атом углерода, как правило, четырехвалентен.

В азоте, конфигурация которого $1s^2 2s^2 2p^3$, одноэлектронный переход $2s \rightarrow 2p$ не может привести к увеличению числа валентностей. Действительно, в конфигурации $1s^2 2s 2p^4$ спин по крайней мере одного из четырех 2p-электронов по принципу Паули должен иметь отличное от спинов других электронов направление и, следовательно, спины одной пары электронов взаимно компенсируются. Таким образом, из четырех 2p-электронов только два из них могут иметь произвольные направления спинов, т. е. конфигурация $2p^4$ может дать лишь две свободные валентности, что в соединении с одним 2s-электроном приводит к трем валентностям. Но тремя валентностями азот может обладать и в основной конфигурации $1s^2 2s^2 2p^3$. Значит, азот должен быть трехвалентным.

Атом кислорода в конфигурации $1s^2 2s^2 2p^4$ по только что сказанному о конфигурации $2p^4$ двухвалентен. Подобно азоту, одноэлектронный переход $2s \rightarrow 2p$ не может увеличить число валентностей. Далее, конфигурация $1s^2 2s^2 2p^5$ соответствует одновалентному фтору, так как из пяти 2p-электронов спины четырех из них взаимно компенсированы и свободную валентность дает лишь один пятый электрон. Наконец, у неона заполняется весь L-слой и его конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6$ не обладает свободной валентностью, что и соответствует его химической инертности.

При переходе к элементам третьего периода предыдущие рассуждения в общем повторяются. Кроме того, в третьем периоде появляется добавочная возможность образования большего числа валентностей путем возбуждения электронов из 3s- и 3p-состояний в 3d-состояние. У элементов второго периода возбужденные состояния, идущие за состояниями 2p, есть 3s; возбуждение 2p-электронов, сопровождающееся изменением конфигурации, могло бы переводить их в 3s-состояние. Такой переход связан с изменением главного квантового числа и потому требует слишком большой затраты энергии для образования связи. Переходы типа $3s \rightarrow 3d$ и $3p \rightarrow 3d$ у элементов третьего периода требуют меньшей затраты энергии и могут быть энергетически оправданы. Так, например, химический аналог азота — фосфор может быть пятивалентным. Конфигурация M-слоя в основном состоянии фосфора есть $3s^2 3p^3$ и соответствует трем свободным валентностям. Путем перехода $3s \rightarrow 3d$ он приобретает пятивалентную конфигурацию $3s3p^3 3d$. Правда, известен и пятивалентный азот, но в этом случае мы, по-видимому, имеем положительный ион азота, обладающий, подобно изоэлектронному с ним атому углерода, четырьмя валентностями; пятая связь образуется за счет кулоновского притяжения иона, т. е. носит ионный характер. В свою очередь, химический аналог кислорода — сера — может быть четырехвалентной посредством возбуждения одного 3p-электрона в 3d-состояние и даже шестивалентной при последующем возбуждении типа $3s \rightarrow 3d$ с конфигурацией $3s3p^3 3d^2$. Хлор, например, может обладать одной, тремя, пятью и семью валентностями; для перехода из одновалентной конфигурации $3s^2 3p^5$ в семивалентную $3s3p^3 3d^3$

надо, как видно, перевести один 3s-электрон и два 3p-электрона в 3d-состояние.

Химические факты в общем подтверждают полученные правила валентности. Правда, не все из предсказываемых таким способом валентностей осуществляются в действительности. По-видимому, образование новых валентностей за счет переходов типа $s \rightarrow d$ и $p \rightarrow d$ не всегда энергетически допустимо. Известны также случаи, в которых валентности атомов отличны от получаемых по правилам спиновой валентности. Некоторые отклонения, подобно уже рассмотренному пятивалентному азоту, отчасти объясняются наличием ионных связей.

Проведенное рассмотрение носит исключительно качественный характер и не может претендовать на количественную оценку энергетического баланса химических соединений, определяющего степень их устойчивости и самую возможность существования. Кроме того, и сама спинвалентная схема, предполагающая определенные значения суммарного спина каждой отдельной электронной пары, единственно возможна лишь для изолированной двухэлектронной связи. Она не имеет строгого теоретического обоснования и является приближенной в применении к более сложным молекулам. Оправданием метода электронных пар служит то, что он достаточно удовлетворительно выражает классическую идею валентности и объясняет большое количество химических фактов.

То обстоятельство, что метод электронных пар не исчерпывает всех возможностей квантовомеханической теории, проиллюстрируем на трехэлектронной системе. В этом случае, следуя методу электронных пар, мы должны характеризовать состояние системы определенным значением суммарного спина одной пары электронов. Так как в действительности из трех электронов можно составить три пары, то, приписывая определенное значение суммарному спину одной пары, мы ограничиваем возможности теории. В более общем рассмотрении включаются все частные случаи электронных пар, каждый из которых входит лишь с определенным весом. Опыт показывает, что в некоторых случаях действительно неприменимым становится способ изображения структуры с помощью валентных штрихов, что вынуждает и теорию отказаться от метода электронных пар и рас-

сматривать в таких случаях более общие волновые функции, получаемые наложением функций, соответствующих отдельным валентным схемам (см. § 17).

В принципе точные квантовомеханические расчеты стационарных состояний молекул могут дать все необходимые сведения о возможности существования различных соединений, степени их прочности и т. п., но такие расчеты практически выполнимы лишь для простейших систем.

В предыдущих качественных рассуждениях, говоря о схеме спинвалентности, мы основывались на результатах расчета молекулы водорода, включающей лишь одну пару электронов. Рассматривая атомы с несколькими валентными электронами, мысленно распределим заряды ядер между электронами так, что на каждый электрон придется часть положительного заряда, равная по величине электронному заряду. Тогда взаимодействие атомов может быть сведено к парным взаимодействиям валентных электронов, выражаемым кулоновскими обменными интегралами вида (13.07). Остальные электроны, особенно электроны, находящиеся во внутренних атомных слоях, сравнительно мало влияют на энергию химической связи и потому могут не рассматриваться.

Для уточнения количественной стороны метода электронных пар необходимо установить характер взаимодействия электронов, входящих в разные пары. Существуют только четыре независимых состояния, соответствующих определенным значениям суммарного спина двух электронов: одно состояние со спином, равным нулю, соответствующее антипараллельной ориентации электронных спинов, и три состояния с единичным суммарным спином, которые могут различаться значением его проекции на заданное направление. Суммарный спин двух электронов, входящих в разные пары, не имеет определенного значения, и соответствующее спиновое состояние является наложением указанных четырех состояний. При пренебрежении спиновым магнитным взаимодействием все четыре состояния налагаются с одинаковым статистическим весом, т. е. в состоянии с неопределенным спином статистический вес сингулетного состояния равен одной четверти, а вес триплетного состояния равен трем четвертям. Среднее значение энергии будет составляться соответственно из одной четверти энергии

E_+ сингулетного состояния и трех четвертей энергии E_- триплетного состояния:

$$E = \frac{1}{4}(E_+ + 3E_-). \qquad (14.01)$$

Вычитая из энергии молекулы сумму энергий изолированных атомов, мы получим энергию взаимодействия W атомов. Пренебрегая для упрощения формул в (13.06) членами S^2 по сравнению с единицей в знаменателях, мы можем получить приближенные выражения для энергий W_+ и W_- связей сингулетного и триплетного состояний:

$$W_+ = K + A, \quad W_- = K - A. \qquad (14.02)$$

Тогда для энергии взаимодействия электронов, входящих в разные пары, получаем:

$$W = \frac{1}{4}(W_+ + 3W_-) = K - \frac{1}{2}A. \qquad (14.03)$$

Помня, что кулоновский интеграл не оказывает заметного влияния на энергию взаимодействия, а обменный интеграл отрицателен, мы заключаем, что взаимодействие электронов, входящих в разные пары, повышает энергию молекулы, т. е. проявляется в отталкивании атомов. Таким образом, увеличению энергии связи способствуют большие значения обменных интегралов взаимодействия электронов, образующих пару, и малые значения обменных интегралов для электронов, включенных в разные пары.

§ 15. Теория направленной валентности

Обратимся к более подробному исследованию обменных интегралов, которыми в основном определяется энергия химической связи. В их подынтегральные выражения входят произведения функций $\psi_a\psi_b$, описывающих атомные состояния связывающих электронов. Функция ψ_a представляет собою амплитуду вероятности пребывания электрона, отнесенного к атому A, и в достаточно удаленных от ядра точках экспоненциально убывает с расстоянием. То же самое можно сказать относительно функции ψ_b, описывающей состояние электрона в атоме B. Величина произведения $\psi_a\psi_b$, а вместе с ней и величина соответствую-

щего обменного интеграла, зависит от того, насколько сильно налагаются одна на другую функции ψ_a и ψ_b. Рисунок 16 дает наглядное представление о сказанном в применении к молекуле водорода. Сплошные кривые представляют графики функций ψ_a и ψ_b на оси симметрии, вдоль которой расположены ядра атомов. Эти функции описывают 1s-состояния и имеют максимумы в местах, соответствующих положениям ядер. Пунктирная кривая представляет произведение функций $\psi_a\psi_b$ и характеризует степень их перекрывания. В остальных точках пространства перекры-

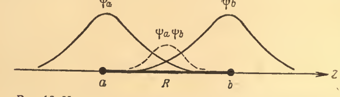


Рис. 16. Наложение атомных волновых функций в молекуле водорода.

вание функций уменьшается с удалением от оси молекулы. Величина области заметного наложения, а следовательно, и величина обменного интеграла будет уменьшаться с увеличением межъядерного расстояния R. Расчет показывает, что это убывание носит экспоненциальный характер. Для функций, описывающих энергетически более высокие s-состояния и имеющих максимумы не в точках ядер, картина наложения несколько усложняется, но общий вывод об экспоненциальном убывании обменного интеграла с расстоянием R сохраняется.

Поясним еще раз сказанное в другом представлении. Представим себе в пространстве, окружающем ядра a и b, поверхности постоянной плотности атомных электронных облаков, т. е. поверхности $\psi_a^2 = \text{const}$ и $\psi_b^2 = \text{const}$. Придавая постоянным разные значения, отличающиеся одно от другого на одну и ту же величину, мы получим семейство поверхностей; их расположение и форма будут давать наглядное представление о распределении электронного облака вероятности. На рисунке мы будем изображать кривые постоянной плотности в плоскости, проходящей через ядра

атомов. Для s-состояний поверхности постоянной плотности суть сферы с центрами в ядрах, так как в этих состояниях волновые функции, а следовательно, и их квадраты зависят только от расстояния до ядра, т. е. сферически симметричны. На рисунке мы будем иметь соответственно окружности. Для дальнейших рассуждений существенной является лишь форма электронного облака и потому принято характеризовать его распределение в атоме лишь одной кривой, например, в случае s-состояний, одной окружностью. Очевидно, эти кривые будут иметь форму фигур, представленных на рис. 12.

Далее химическую связь атомов будем представлять двумя частично налагающимися кривыми, характеризующими распределение облака вероятности электронов, принадлежащих каждому из партнеров связи. Так, например, химическая связь атомов A и B, образованная парой электронов в s-состояниях, представлена на рис. 17 двумя окружностями с центрами в ядрах a и b. Заштрихованная область указывает перекрывание электронных плотностей, а следовательно, и перекрывание волновых функций, которое определяет, как мы установили, энергию связи. Очевидно, в случае s-состояний валентных электронов величина наложения зависит лишь от величины расстояния между ядрами.

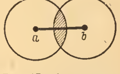


Рис. 17. Форма перекрывания электронных облаков s-состояний.

Совсем отличную картину наложения мы имеем для волновых функций p-состояний. В этом случае распределение облака вероятности электрона не обладает сферической симметрией, т. е. значение волновой функции на одном и том же расстоянии от ядра различно в разных направлениях. Следовательно, степень перекрывания волновых функций и величина обменного интеграла будут зависеть не только от расстояния между атомными ядрами, но и от направления, в котором сближаются атомы. Зависимость наложения функций от ориентации атомов существует и для состояний с большими l.

Естественно, что связь атомов будет осуществляться в таком направлении, при котором обеспечивается макси-

мальное перекрыванне волновых функцнй электронов, образующнх пару, н миннмальное наложенне функцнй электронов, входящих в разные пары, нбо прн таком расположенин достигается мнннмум энергин. Отсюда заключаем, что у атома с валентнымн электронами в состояннях p н d появляются определенные направлення, вдоль которых образование химической связи наиболее выгодно энергетическн. Так объясняется направленность валентностей, взанмной ориентацией которых в основном н обусловлена форма образующнхся молекул. Лежащая в основе этого идея макснмального перекрывання волновых функций связывающих электронов была отчетлнво сформулнрована Л. Паулингом.

В процессе образовання химнческой связн пронсходит деформацня электронного облака атомов. Эта деформацня в основном может быть представлена как сосредоточенне облаков вероятности отдельных электронов в направленин нх связей. В некоторых случаях, как мы уже говорили, изменение волновой функцни электрона можно представлять как возбуждение соответствующего одноэлектронного состояния, прнводящее к появлению новых валентностей с образованнем соответствующих связей. В тех н другнх случаях мы в приближенном опнсаннн пользуемся атомнымн одноэлектроннымн функцнямн н лишь выбнраем такие лннейные ортогональные комбннацнн нх, которые прнводят к макснмальному наложению в некоторых направленнях.

Так, например, нз трех независнмых функций p-состояннй, приведенных в (9.08), составляем трн новые ортогональные вещественные функцин *):

$$\left.\begin{aligned} \psi_{p_x} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{211}+\psi_{21-1}) = f_3(r)\sin\vartheta\cos\varphi, \\ \psi_{p_y} &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_{211}-\psi_{21-1}) = f_3(r)\sin\vartheta\sin\varphi, \\ \psi_{p_z} &= \psi_{210} = f_3(r)\cos\vartheta. \end{aligned}\right\} \quad (15.01)$$

*) Во всех дальнейших формулах теории химических сил мы будем предполагать функции ψ вещественными.

На основании формул перехода от декартовых координат к сферическим, введя обозначение $f_3(r) = rF(r)$, можно переписать формулы (15.01) в следующем виде:

$$\psi_{p_x} = xF(r), \quad \psi_{p_y} = yF(r), \quad \psi_{p_z} = zF(r). \qquad (15.01')$$

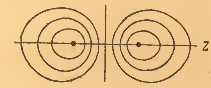


Рис. 18. Линии постоянной плотности вероятности p-электрона.

На рис. 18 в плоскости, проходящей через ось Z, представлены линии постоянной плотности вероятности $\psi^2_{p_z} = \mathrm{const}$, которые в дальнейшем мы будем схематически изображать восьмерками. Электронное облако в пространстве, соответствующее функциям (15.01), имеет форму трех гантелей, ориентированных вдоль осей X, Y и Z (рис. 19). Таким образом, эти функции описывают электронные состояния, которые могут давать три валентности в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

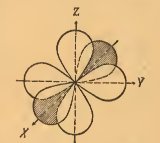


Рис. 19. Форма и расположение облаков вероятности трех одноэлектронных состояний валентной конфигурации p^3.

Пусть, например, атом, обладая одним валентным электроном в p-состоянии, присоединяет к себе другой одновалентный атом с электроном в s-состоянии. Связь, очевидно, будет осуществляться в направлении вытянутости облака p-электрона (рис. 20). Действительно, такое расположение электронного облака обеспечивает максимальное перекрывание волновых функций связывающих электронов.

Валентное состояние атома кислорода, обладающего двумя валентными p-электронами, изобразится на рисунке

двумя взаимно перпендикулярно ориентированными восьмерками. Соединяя атом кислорода с двумя атомами водорода, получаем молекулу воды. Присоединение атомов водорода произойдет вдоль направлений восьмерок, в результате чего возникает треугольная форма молекулы H_2O (рис. 21). Обозначим цифрами 1 и 2 валентные электроны атома кислорода и цифрами 3 и 4 — электроны атомов водорода. Нетрудно видеть, что треугольное расположение атомов с валентным углом α, равным 90°, обеспечивает максимальное наложение волновых функций электронов, образующих пары 1—3 и 2—4, и минимальное наложение электронов 1—4 и 2—3, входящих в разные пары.

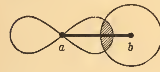


Рис. 20. Форма перекрывания электронных облаков s- и p-состояний.

Приближенная формула для энергии взаимодействия атомов выразится, согласно (14.02) и (14.03), суммой кулоновских и обменных интегралов взаимодействия между электронами разных атомов:

$$W = K_{14} + K_{13} + K_{24} + K_{23} + K_{34} + A_{13} + A_{24} - \frac{1}{2} A_{14} - \frac{1}{2} A_{23} - \frac{1}{2} A_{34}. \qquad (15.02)$$

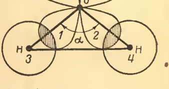


Рис. 21. Форма и расположение одноэлектронных атомных облаков в молекуле воды.

Обменное взаимодействие атомов водорода между собою, выражаемое членом $-\frac{1}{2}A_{34}$, приводит к их взаимному отталкиванию, так как электроны 3 и 4 этих атомов не образуют пару с нулевым спином. Это отталкивание имеет следствием увеличение валентного угла α на 10°. Истинное значение валентного угла равно приблизительно 105°; разница в 5° объясняется добавочным отталкиванием атомов водорода, появляющимся благодаря наличию частично ионного характера связей. Вопрос об учете этого последнего будет рассмотрен позже.

Точно такие же рассуждения показывают, что молекула аммиака NH_3 должна иметь форму четырехгранника, в одном из углов которого расположен атом азота, а в трех остальных углах, образующих равносторонний треугольник, находятся атомы водорода (рис. 22). Действительно, три p-валентности атома азота направлены от ядра в трех взаимно перпендикулярных направлениях и вдоль каждого из этих направлений присоединяется по атому водорода. Опять-таки, подобно предыдущему случаю H_2O, взаимное отталкивание водородных атомов увеличивает валентный угол HNH до 108°.

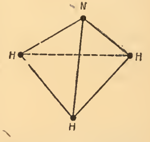


Рис. 22. Расположение атомов в молекуле аммиака.

В рассмотренных примерах мы имеем связь пары электронов в ss- или sp-состояниях. В тех случаях, когда оба связующих электрона находятся в p-состояниях, максимальное перекрывание их получается, если соответствующие восьмерки будут ориентированы вдоль одной прямой (рис. 23). Такую связь мы имеем, например, между атомами кислорода в молекуле перекиси водорода H_2O_2 (рис. 24); второй валентный электрон каждого атома кислорода образует связь с соответствующим атомом водорода. Поэтому обменное взаимодействие этих вторых электронов между собою будет отталкивательным, вследствие чего их валентности не могут находиться в одной плоскости, а ориентируются во взаимно перпендикулярных направлениях, и молекула принимает несимметричную изогнутую форму. Этому способствует также отталкивание между каждым из атомов водорода и связывающими электронами группы OH. Отталкивательным действием объясняется и увеличение валентных углов OOH до 100°.



Рис. 23. Расположение одноэлектронных облаков p-электронов, образующих σ-связь.

Таким образом, нами рассмотрены различные формы перекрывания электронных облаков: наложение двух сфер

или ss-связь, наложение сферы на один из концов гантели — sp-связь и наложение концов гантелей, ориентированных вдоль линии связи в случае pp-электронов. Все эти три типа связи имеют одну общую черту, которая позволяет объединить их в группу так называемых σ-связей. Этой общей чертой является симметрия электронного облака связывающей пары электронов по отношению к вращению партнеров около линий связи. При таком вращении относительное расположение электронного облака, а следова-

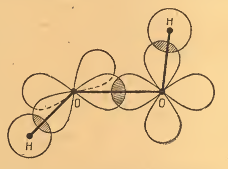


Рис. 24. Форма и расположение облаков вероятности валентных электронов в молекуле перекиси водорода.

тельно, и энергия взаимодействия не меняются (рис. 17, 20 и 23). Иначе говоря, взятая изолированно, сама по себе, σ-связь не препятствует свободе относительного вращения связанных атомов. Относительное вращение может тормозиться лишь взаимодействием других электронов и связей. Так, например, в молекуле H_2O_2 свободе относительного вращения группы OH около линии связи OO препятствует только что указанное взаимодействие тех электронов атомов кислорода, которые образуют связи с атомами водорода.

Существует еще другая форма перекрывания волновых функций p-электронов, соответствующая так называемой π-связи. Этот тип связи возникает в случае кратных связей, т. е. когда между двумя атомами насыщаются две или три валентности. Рассмотрим, например, связь между атомами, образованную четырьмя валентными электронами, облака

вероятности которых в валентном состоянии образуют две пары перпендикулярно ориентированных гантелей. При соединении атомов в молекулу они взаимно насыщают свои валентности, образуя двойную связь, которая в структурной формуле молекулы изображается двумя черточками. При этом одна пара электронов, по одному от каждого атома, образует связь типа σ. Для другой пары связывающих электронов максимальное возможное перекрывание будет иметь место при условии параллельности гантелеобразных облаков их вероятности (рис. 25). То обстоятельство, что на рис. 25 гантели не перекрывают одна другую, означает лишь, что перекрывание происходит в области, где плотность облаков меньше той плотности, которая соответствует линии восьмерки. Напомним, что на больших расстояниях от ядра плотность вероятности убывает экспоненциально и отлична от нуля на любых конечных расстояниях.

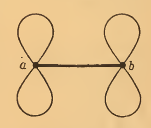


Рис. 25. Расположение облаков вероятности электронов, образующих π-связь.

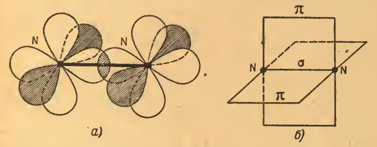


Рис. 26. Молекула азота: *а* — расположение облаков валентных электронов, *б* — схема валентных связей.

Другие возможные относительные расположения гантелей могут быть получены вращением их около линии связи, соединяющей ядра атомов. При всяком повороте, выводящем оси гантелей из одной плоскости, перекрывание уменьшается, энергия взаимодействия возрастает, т. е.

появляются силы, стремящиеся вернуть гантели в параллельное положение, отвечающее минимуму энергии взаимодействия. Параллельная ориентация гантелеобразных облаков соответствует π-связи. В результате двойную связь в молекуле мы представляем как совокупность σ-связи и π-связи.

В случае π-связи мы имеем меньшую степень наложения, нежели в случае σ-связи, и потому π-связь всегда является более слабой связью, чем σ-связь между теми же атомами. Следовательно, энергия двойной связи всегда меньше удвоенной энергии σ-связи.

В качестве примера тройной связи рассмотрим связь в молекуле азота N_2. В этом случае к картине, представляющей двойную связь, надо добавить у каждого атома еще по одной восьмерке, изображающей третий валентный электрон азота. Оси этих восьмерок опять-таки параллельны одна другой и ориентированы перпендикулярно плоскости рисунка (рис. 26). Следовательно, они образуют еще π-связь, так что тройная связь $N \equiv N$ образуется из одной σ-связи и двух π-связей. Как уже обсуждалось, относительный поворот электронных облаков, образующих π-связь, связан с возрастанием энергии взаимодействия, т. е. наличие π-связи препятствует относительному вращению связанных атомов. Действительно, опытными данными установлено, что свободой вращения могут обладать только группы атомов, связанные одиночной связью.

§ 16. Валентные состояния атома углерода

Атом углерода является основой большинства органических соединений и заслуживает подробного рассмотрения. На его примере удобно проиллюстрировать некоторые методы и понятия квантовой химии. Основной электронной конфигурацией углерода, как мы установили при исследовании периодической системы Менделеева, является конфигурация $1s^2 2s^2 2p^2$. В этой конфигурации атом может обладать двумя свободными p-валентностями. Мы знаем, что одна и та же электронная конфигурация может дать несколько энергетически различных состояний, отличающихся также значениями суммарных моментов количества движения. Одно из таких состояний будет валентным состоянием,

и при этом оказывается, что уровень его энергии лежит выше основного уровня. Соответствующая разность энергий называется энергией валентного состояния. Так, в основном состоянии атома углерода два 2p-электрона обладают определенным, равным $\hbar$ суммарным спином и, следовательно, это состояние будет триплетным. Для того чтобы электроны были способны к образованию химической связи, необходимо, чтобы их спины были независимы один от другого, т. е. чтобы их суммарный спин не имел определенного значения. Такое состояние в среднем образуется из трех четвертей триплетного состояния и одной четверти сингулетного состояния (этими статистическими весами мы пользовались для определения энергии взаимодействия электронов, входящих в разные пары) и энергетически превышает основное состояние.

В предыдущем рассмотрении валентных состояний атомов мы принимали во внимание лишь энергию тех валентных состояний, которые отличаются от основного состояния электронной конфигурацией. Энергия возбуждения, связанного с изменением электронной конфигурации, за редкими исключениями, имеющими место у тяжелых атомов, конечно, значительно больше энергий возбуждения в пределах одной конфигурации. Так, например, энергия двухвалентного состояния углерода равна 0,3 *эв*, тогда как энергия четырехвалентного углерода, соответствующего возбуждению основного состояния, равна 4 *эв*. Переход из основного состояния в валентное происходит в процессе образования молекулы, и энергия валентного состояния, по крайней мере частично, покрывается за счет энергии, выделяющейся при образовании связи. Очевидно, что метод локализованных валентностей неприменим для описания промежуточной стадии реакции, в которой происходит перестройка электронных пар.

В двухвалентном состоянии атом углерода может присоединять один или два одновалентных атома. Так образуются, например, радикалы CH и CH_2. Структура последнего должна быть сходна со структурой молекулы воды. Кислород обладает энергией валентного состояния приблизительно около 0,43 *эв*.

Переходя к четырехвалентному углероду, напомним, что в химии давно уже установлена тетраэдрическая модель

атома углерода, согласно которой относительные направления его четырех валентностей совпадают с направлениями, идущими от центра тетраэдра к его вершинам, если атом углерода представлять в центре тетраэдра (рис. 27).

Тетраэдрическая симметрия молекулы метана CH_4, например, как будто бы противоречит конфигурации углерода sp^3, в которой облако вероятности единственного s-электрона, обладая шаровой симметрией, резко отличается по форме от облаков остальных p-электронов. Для объяснения равноправности всех четырех валентностей в квантовой теории пользуются гибридными волновыми функциями. Мы отмечали ранее, что стационарное состояние электрона в центральном поле, наряду с определенным значением энергии, характеризуется также величиной момента количества движения, выражаемой квантовым числом l. Образование молекулы связано с нарушением центральной симметрии силового поля, в котором находятся связывающие электроны, и приписывание этим электронам определенных значений азимутальных квантовых чисел теряет смысл. Поэтому, стремясь достигнуть наилучшего описания валентных электронов, мы можем пользоваться гибридными функциями, составленными из атомных функций с различными числами l. В частности, для описания четырехвалентного состояния атома углерода мы можем из одной s-функции и трех p-функций составить четыре независимые линейные комбинации их.



Рис. 27. Расположение атомов в молекуле метана.

Рассмотрим сначала, какую форму принимает облако вероятности, даваемое гибридной функцией ψ_g, составленной из одной ψ_s-функции и одной ψ_p-функции, например ψ_s и ψ_{p_x}. Выражая ψ_{p_x} по формуле (15.01'), получаем:

$$\psi_g = af(r) + bxF(r). \qquad (16.01)$$

При наложении этих функций с коэффициентами a и b они будут усиливать или ослаблять одна другую в различных

точках пространства в зависимости от знака координаты x. Результат такой интерференции выразится в том, что один конец гантели, представляющей облако вероятности p-состояния, будет увеличиваться, а другой — уменьшаться при наложении ψ_s (рис. 28). Результирующее облако вероятности, даваемое гибридной функцией, будет иметь форму несимметричной гантели, степень несимметрии которой зависит от отношения $\frac{a}{b}$. Далее нетрудно убедиться в том, что любая линейная комбинация одних p-функций будет давать облако вероятности в форме симметричной гантели,

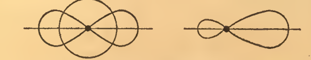


Рис. 28. Образование и форма электронного облака в случае sp-гибридизации.

ориентация которой определяется относительными величинами коэффициентов. Действительно, напишем такую комбинацию:

$$\psi_{p_i} = a_i\psi_{p_x} + b_i\psi_{p_y} + c_i\psi_{p_z} = F(r)(a_i x + b_i y + c_i z). \qquad (16.02)$$

Функции ψ_{p_x}, ψ_{p_y} и ψ_{p_z} нормированы и ортогональны между собою и условие нормировки ψ_{p_i} сводится к требованию

$$a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 = 1.$$

Отсюда видно, что a_i, b_i и c_i играют роль направляющих косинусов направления i, на которое проектируются x, y и z, и облако $|\psi_{p_i}|^2$ ориентируется в этом направлении в форме гантели, подобно ψ_{p_x}, ψ_{p_y} и ψ_{p_z}. Следовательно, любая линейная комбинация s- и p-функций эквивалентна комбинации одной p-функции и одной сферически симметричной функции и, согласно предыдущему, дает облако вероятности в форме несимметричной гантели. Коэффициенты такой гибридной функции определяют ориентацию и сте-

пень несимметрии гантели. Таким образом, четыре линейные комбинации:

$$\left.\begin{aligned}\psi_1 &= a_1\psi_s + b_1\psi_{p_x} + c_1\psi_{p_y} + d_1\psi_{p_z},\\ \psi_2 &= a_2\psi_s + b_2\psi_{p_x} + c_2\psi_{p_y} + d_2\psi_{p_z},\\ \psi_3 &= a_3\psi_s + b_3\psi_{p_x} + c_3\psi_{p_y} + d_3\psi_{p_z},\\ \psi_4 &= a_4\psi_s + b_4\psi_{p_x} + c_4\psi_{p_y} + d_4\psi_{p_z}\end{aligned}\right\} \quad (16.03)$$

будут представлять собою одноэлектронные гибридные функции с распределением вероятности в форме несимметричных гантелей.

Математически можно показать, что четыре условия нормировки и шесть условий ортогональности, а главное, требование одинаковой степени гибридизации, т. е. требование того, чтобы одна ψ_s-функция была разделена поровну между четырьмя функциями $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ $\left(a_i^2 = \frac{1}{4},\ b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = \frac{3}{4}\right)$, приводит к тетраэдрическому углу 109°,5 между направлениями любой пары гантелей. Строго говоря, это должно быть справедливо лишь для молекул, обладающих симметрией тетраэдра; при частичном замещении атомов Н другими атомами возможны отклонения валентных углов от 109°,5. Все же тетраэдрическое направление валентностей, по-видимому, приближенно осуществляется в ряде молекул типа C_nH_{2n+2}, начиная с CH_4 и C_2H_6.

```
H       H
 \     /
  C = C
 /     \
H       H
```

Рис. 29. Структурная формула этилена.

Известно и другое валентное состояние атома углерода, которое имеет место при наличии двойных связей и образуется путем гибридизации одной s- и двух p-функций, т. е. гибридизации типа sp^2 в отличие от предыдущей sp^3. Так, например, в соединении C_2H_4, структурная формула которого представлена на рис. 29, одна углеродная связь и четыре С—Н-связи являются σ-связями, электронные облака которых ориентированы в одной плоскости. Волновые функции электронов атома углерода, соответствующие σ-связям, образуются гибридизацией одной s-функции

и двух p-функций:

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= a'_1\psi_s + b'_1\psi_{p_x} + c'_1\psi_{p_y}, \\ \psi_2 &= a'_2\psi_s + b'_2\psi_{p_x} + c'_2\psi_{p_y}, \\ \psi_3 &= a'_3\psi_s + b'_3\psi_{p_x} + c'_3\psi_{p_y}; \end{aligned} \qquad \begin{aligned} a_i'^2 &= \frac{1}{3}, \\ b_i'^2 + c_i'^2 &= \frac{2}{3}. \end{aligned}\right\} \quad (16.04)$$

Соответствующие облака вероятности представлены на рис. 30 в форме трех несимметричных гантелей, ориентированных в плоскости XY, являющейся плоскостью рисунка, и направления валентностей образуют между собою углы в 120°. На рис. 31 *а* изображены σ-связи в молекуле C_2H_4. Четвертый валентный электрон углерода описывается функцией ψ_{p_z}, не участвующей в sp^2-гибридизации и образующей гантель в направлении оси Z, перпендикулярной плоскости рисунка. Эти электроны образуют π-связь между атомами углерода (рис. 31*б*). Наряду с этиленом такие валентные состояния углерода имеют место в графите, бензоле и т. п.



Рис. 30. Форма и расположение облаков вероятности электронов в случае sp^2-гибридизации.

Возможен еще третий тип гибридизации, имеющий место в соединениях с тройной связью, как, например, в молекуле C_2H_2 или при наличии двух двойных связей, например в случае CO_2. В этих случаях мы имеем sp-гибридизацию, т. е. наложение одной s- и одной p-функции:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s + \psi_{p_x}), \qquad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s - \psi_{p_x}). \quad (16.05)$$

Эти две функции соответствуют двум несимметричным гантелям, ориентированным вдоль оси X так, что большой конец одной из них, определяющий направление валентности, обращен в сторону положительных значений x, а большой конец другой — в сторону отрицательных x (рис. 32). Остальных два электрона описываются функциями ψ_{p_y} и ψ_{p_z}. В результате гибридные функции дают две валентности, направленные под углом в 180°, и образуют две σ-связи, а функции ψ_{p_y} и ψ_{p_z} — соответственно две

π-связи. На рис. 33 представлены расположение электронных облаков и схема связей в линейной молекуле ацетилена C_2H_2. Молекула CO_2 также обладает линейной формой. Ее связи представлены на рис. 34. Аналогично построена

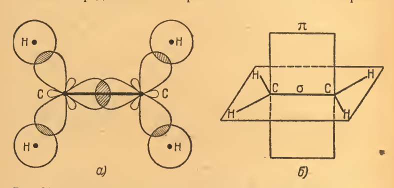


Рис. 31. Молекула этилена: *а* — форма и расположение облаков валентных электронов, *б* — схема валентных связей.

молекула аллена C_3H_4, схема связей которой изображена на рис. 35.

Рассмотренные три валентные состояния четырехвалентного углерода, соответствующие трем типам гибридизации s- и p-функций, представляют собою в некотором смысле предельные состояния, между которыми возможны и промежуточные. Эта схема вносит приближенную классификацию состояний углерода в различных соединениях.



Рис. 32. Форма и расположение электронного облака при sp-гибридизации.

Идея гибридизации одноэлектронных атомных функций, будучи перенесенной на атомы следующих периодов, объясняет особенности соответствующих соединений. Наличие d-состояний, как указывалось, увеличивает число возможных валентностей и, благодаря гибридизации, расширяет возможности пространственного расположения атомов в соединениях. Ограничимся лишь перечислением некоторых результатов теории. При sd^3-гибридизации, подобно случаю sp^3, образуются тетраэдрические связи. Шесть гибридных

функций типа sp^3d^2 дают октаэдрическое расположение валентностей. Конфигурация sp^2d может привести к свя-

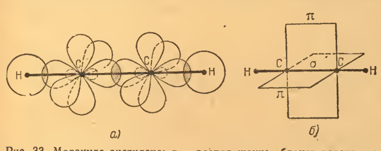


Рис. 33. Молекула ацетилена: *а* — расположение облаков валентных электронов, *б* — схема валентных связей.

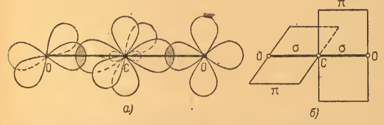
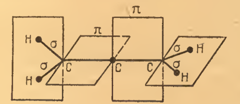


Рис. 34. Молекула углекислого газа: *а* — расположенне облаков валентных электронов, *б* — схема валентных связей.



Рнс. 35. Схема валентных связей в молекуле аллена.

зям, расположенным в одной плоскости с валентным углом 90°. Наконец, показано, что из функций s, p и d нельзя составить больше шести одинаковых валентностей.

ГЛАВА IV

РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ СВЯЗЕЙ И МЕТОДЫ ИХ РАСЧЕТА

Изображение структуры молекулы посредством наглядной структурной формулы, т. е. изображение распределения валентных связей между атомами с помощью штрихов, указывает лишь основные атомные связи молекулы. Такая валентная схема не отражает взаимного влияния атомов, которое во многих случаях бывает настолько велико, что структура атомных связей не может быть правильно представлена определенной валентной схемой.

Пользование обычными структурными формулами в этих случаях становится явно недостаточным и в связи с этим в химию вводятся понятия о дробных валентностях, о миграции валентностей, о промежуточных структурах и т. д.

Известно также, что представление о ковалентной связи не обладает достаточной общностью и для охвата всего многообразия химических связей оказалось необходимым ввести понятия о связях полярных, ионных, промежуточных и т. п.

Параллельно этому расширялся и набор изобразительных средств, применяемых в написании структурных формул: вводятся ионные структуры, употребляются наряду с валентными черточками пунктирные линии, применяются стрелки, указывающие смещение электронного облака из одной связи в другую, применяется изображение структуры соединения посредством набора валентных схем и т. д.

Квантовая химия в своем развитии в значительной степени опиралась на представления классической химии, и в частности установила способы написания приближенных волновых функций для отдельных типов структурных формул. На этой основе при рассмотрении сложных химических соединений большое распространение получил метод

наложения структур, который использует принятый химиками способ изображения структуры соединения набором формул. Волновая функция соединения представляется в виде суммы функций, отвечающих отдельным мыслимым структурным формулам с постоянными весовыми коэффициентами. Эти коэффициенты теоретически должны определяться из вариационного принципа, т. е. подбираться такими, чтобы вычисленная с применением этой сложной волновой функции энергия соединения была минимальной.

Выбор отдельных слагаемых волновой функции, соответствующих различным структурным формулам, с теоретической точки зрения в большой степени произволен; поэтому в практике расчетов при составлении волновой функции обычно руководствовались опытными данными химии и физики. Квантовые расчеты не были последовательно теоретическими и в том отношении, что отдельные интегралы, входящие в выражение энергии молекулы, в действительности не вычислялись, а определялись из опытных данных об энергии связей на основе некоторых предположений.

Таким образом, в силу математических трудностей строгого квантового расчета теория вынуждена была ограничиваться полуэмпирическими методами, а результаты ее конкретных приложений в значительной мере являлись качественными.

К сожалению, в интерпретации особенностей метода наложения и результатов его приложения в химии большое распространение получила неправильная идея резонанса структур. Построение приближенной волновой функции в виде линейной комбинации слагаемых, отвечающих мыслимым валентным схемам, рассматривалось по Паулингу как отражение существования смеси различных структурных форм молекулы, находящихся в резонансном взаимодействии. В силу резонанса эти структурные формы якобы непрерывно переходят одна в другую и невозможность их разделения объясняется малостью времени их существования. Результаты метода наложения в применении к конкретным соединениям трактовались отсюда как следствие резонанса, и вся эта концепция в целом получила название квантовой теории резонанса в химии.

В действительности концепция резонанса противоречит квантовой механике. Поскольку речь идет о стационарном

состоянии молекулы, то распределение электронной плотности сохраняется постоянным и, следовательно, никаких структурных изменений и переходов в стационарном состоянии молекулы не происходит; никакого физического явления резонанса здесь не существует. Отдельные слагаемые волновой функции не соответствуют реальным состояниям молекулы и являются вспомогательными построениями лишь одного из приближенных методов квантовой теории молекул.

Критика концепции резонанса ни в какой мере не затрагивает самый метод построения волновой функции в форме наложения отдельных слагаемых. Этот приближенный метод является вполне законным обобщением метода электронных пар. При достаточно строгом его проведении мы получаем правильное качественное представление о характере распределения электронной плотности, а также о некоторых других физических и химических свойствах молекулы.

§ 17. Метод наложения валентных схем

Основываясь на современных представлениях о химической валентности, мы установили, что ограниченности валентной схемы соответствует ограниченность метода электронных пар. В тех случаях, когда структура соединения не может быть представлена достаточно правильно определенной картиной расположения валентных штрихов, теория должна отказываться от метода электронных пар и перейти к другим более общим методам квантовой механики. Одним из таких методов является метод построения волновой функции соединения из нескольких функций, соответствующих различным структурным формулам. Таким образом, в этом методе сохраняется наглядность структурных схем в форме их наложения. Отказ от метода электронных пар иногда является частичным и в том отношении, что для описания σ-связей сохраняется волновая функция, соответствующая вполне определенной схеме расположения валентных штрихов, и только для π-связей применяется метод наложения функций, отвечающих нескольким валентным схемам. Свойства направленности валентностей

при этом сохраняются. Этот метод продемонстрируем на примерах.

Типичным примером является молекула бензола C_6H_6. (рис. 36). Три валентности типа sp^2 каждого атома углерода образуют σ-связи в плоскости бензольного кольца так, что одна из этих трех валентностей присоединяет атом водорода, а две другие направлены к соседним атомам углерода. Кроме того, в кольце имеются три π-связи, соответственно шести гантелям, ориентированным перпендикулярно плоскости кольца. Распределив эти связи так, чтобы в кольце чередовались одиночные и двойные связи, мы получим определенную схему с насыщением всех валентностей. Очевидно, можно составить две такие валентные схемы, отличающиеся одна от другой перестановкой одиночных и двойных связей (рис. 37, *I* и *II*). Так как двойные связи короче одиночных, то каждая из этих двух схем не может соответствовать структуре геометрически правильного шестиугольника. Между тем химические данные, равно как и не-

Рис. 36. Расположение атомов и σ-связей в молекуле бензола.

Рис. 37. Структурные формы Кекуле.

посредственные физические измерения, доказывают тождественность всех шести членов, т. е. шестичленную симметрию кольца.

В свое время эти две валентные схемы предложил А. Кекуле, рассматривая их как две возможные структуры

бензола и введя одновременно представление о непрерывных переходах из одной структуры в другую. Эти переходы по Кекуле происходят так часто, что все наблюдаемые свойства бензола не могут быть отнесены к одной определенной структуре, а относятся в равной мере к обеим структурам. Иначе говоря, каждое звено бензольного кольца половину времени находится в состоянии, соответствующем одиночной связи, а половину времени — в состоянии двойной связи, и в среднем получается как бы полуторная связь и шестичленная симметрия кольца.

В квантовой механике можно, пользуясь методом электронных пар, построить для бензола две различные функции ψ_1 и ψ_2, соответствующие двум валентным схемам Кекуле. Далее можно составить более общую функцию в форме линейной комбинации ψ_1 и ψ_2:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2, \tag{17.01}$$

с постоянными коэффициентами c_1 и c_2, предполагая равенство длин всех связей в кольце. Таким путем мы, отказываясь от приписывания бензолу определенной штриховой валентной схемы, все же сохраняем понятие валентных схем *I* и *II* в форме (17.01). Это просто означает, что функции ψ_1 и ψ_2 в отдельности не являются достаточно хорошими приближениями к истинной волновой функции соединения и следующим, более лучшим приближением будет их линейная комбинация. В отличие от идеи Кекуле наложение схем в форме (17.01) не означает раздельного существования двух структур. (Мы указываем на это лишний раз потому, что в химии иногда смешивают наложение электронных валентных схем с таутомерией и допускают возможность разделения структур, выражаемых схемами Кекуле.)

Облако вероятности ψ^2 не будет аддитивно слагаться из облаков ψ_1^2 и ψ_2^2, соответствующих отдельным схемам с учетом их весов, а содержит, кроме того, интерференционные члены $\psi_1\psi_2$. Действительно, на основании (17.01) получаем:

$$\psi^2 = c_1^2\psi_1^2 + c_2^2\psi_2^2 + 2c_1c_2\psi_1\psi_2. \tag{17.02}$$

В соответствии с этим и вычисленная с помощью ψ энергия молекулы не будет взвешенным средним теоретических значений E_1 и E_2, вычисленных для отдельных валентных схем,

а также будет иметь добавочные члены. (Это обстоятельство аналогично появлению обменных интегралов в двухэлектронной задаче, которое также вызвано наложением двух приближенных функций). Кроме того, вычисленное значение энергии будет зависеть от коэффициентов c_1 и c_2. Требование минимума энергии по отношению к изменениям коэффициентов c_1 и c_2 дает два уравнения

$$\frac{\partial E}{\partial c_1}=0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_2}=0,$$

которые представляют систему линейных однородных алгебраических уравнений относительно коэффициентов c_1 и c_2. Эта система имеет два решения и дает соответственно два различных значения энергии, отличных от E_1 и E_2.

Отметим здесь еще одно важное следствие метода наложения. Вычисляемые значения энергии являются в данном случае двумя корнями квадратного уравнения, содержащего кулоновские и обменные интегралы, а в более общем случае наложения нескольких схем — корнями уравнения, степень которого равна числу налагающихся валентных схем. Следовательно, значения энергии зависят иррациональным образом от обменных интегралов взаимодействия отдельных пар электронов, а значит, аддитивность взаимодействий существует лишь в первом приближении, отвечающем методу электронных пар, и при наложении валентных схем не сохраняется.

Наложение валентных схем и связанное с ним улучшение теоретических значений энергии называют неправильно резонансом и энергией резонанса на основании очень далекой аналогии с явлением резонанса механических или электрических колебаний, сопровождающимся изменением частот колебаний. Математически можно доказать в общем случае, что наложение нескольких функций имеет следствием понижение вычисляемого значения энергии основного состояния молекулы, т. е. приближает нас к точному решению уравнения Шредингера.

В расчете бензола наложение структур Кекуле дает понижение энергии на 1,3 *эв*. Естественно, из корней соответствующего уравнения выбирается для основного состояния наименьший, а все другие приписываются возбужденным состояниям.

Конечно, в приближенном теоретическом расчете мы не достигаем полного согласия с опытом, так как при наложении конечного числа слагаемых получаем лишь приближенную волновую функцию, и факт заметного улучшения энергии связи говорит лишь о значительном улучшении волновой функции по сравнению с волновыми функциями, соответствующими отдельным схемам.

Для структур Кекуле мы имеем равенство энергий $E_1 = E_2$, что вполне понятно в силу их сходства. Соответственно веса обеих функций получаются одинаковыми, что согласуется с шестичленной симметрией кольца. Вообще же говоря, при наложении функций, отвечающих различным валентным схемам, в основном состоянии бо́льшим

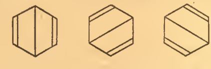


Рис. 38. Структурные формы Дьюара.

весом обладают слагаемые, дающие в отдельности более низкую энергию. Благодаря наложению различных валентных схем мы получаем вместе с основным состоянием еще ряд возбужденных. Если переходы из основного состояния в возбужденные могут быть вызваны поглощением квантов света в видимой области, то данное вещество будет окрашенным. Действительно, для ряда органических соединений вычисленные таким методом разности энергий удалось связать с длинами волн поглощаемого света в длинноволновой ультрафиолетовой или видимой части спектра и этим самым объяснить цветность соединений.

После этих общих соображений, связанных с наложением структур, продолжим рассмотрение бензола. Наряду со структурами Кекуле можно представить еще три схемы расположения валентных черточек, называемые структурами Дьюара, которые отличаются от первых двух тем, что одна из π-связей не соединяет соседние атомы, а пересекает кольцо по диагонали (рис. 38). Включение в волновую функцию ψ, наряду с функциями ψ_1 и ψ_2 также ψ_3, ψ_4 и ψ_5, выражающих структуры Дьюара, приводит к дальнейшему

понижению вычисляемого значения энергии. Очевидно, энергии этих структур, подобно двум предыдущим, равны между собою и, кроме того, выше энергий структур Кекуле, так как здесь одна из π-связей слабее остальных. Соответственно слагаемые, отвечающие схемам Дьюара, должны обладать меньшим весом в основном состоянии. Определение весовых множителей из требования минимума энергии приводит к следующей волновой функции основного состояния:

$$\psi = a(\psi_1 + \psi_2) + b(\psi_3 + \psi_4 + \psi_5),$$

где отношение весов $\frac{b^2}{a^2} = \frac{7}{39}$. Это означает, что стационарное состояние бензола можно ради наглядности представлять себе состоящим из наложения 78% слагаемых Кекуле и 22% слагаемых Дьюара. Понижение энергии, вызванное учетом структур Дьюара, выражается величиной 0,3 *эв*. Отсюда можно заключить, что в некоторых приближенных расчетах и рассуждениях достаточно пользоваться наложением структур Кекуле, игнорируя структуры Дьюара.

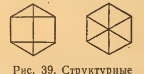


Рис. 39. Структурные формы с перекрещиванием связей.

Графически легко представить еще несколько возможных валентных схем бензола, в которых насыщение валентностей достигается перекрещиванием некоторых валентных штрихов, как, например, изображено на рис. 39. Построение и математическое исследование соответствующих функций показывает, что эти функции представляют собою линейные комбинации уже рассмотренных пяти функций. Этими пятью функциями и исчерпываются все независимые валентные схемы бензольного кольца. Правило игнорирования схем с пересекающимися валентностями имеет общую применимость и дает один из способов отбора независимых схем.

Рассмотрим пример наложения валентных схем в соединении бутадиена C_4H_6. Распространенная структурная формула его имеет вид:

$$CH_2 = CH - CH = CH_2.$$

Электронографические измерения показывают, что длина связи между средними атомами углерода несколько короче обычной длины одиночной связи С—С. Давно известно также, что при соединении бутадиена с галогенами присоединение происходит не только по месту двойной связи, где мы имеем более слабую π-связь, но и к крайним атомам углерода. При этом двойная связь переходит в центральное положение и в результате продукт реакции представляется формулой

$$CH_2X - CH = CH - CH_2X.$$

Отсутствие свободы относительного вращения групп $CH_2 = = CH$ также не согласуется со структурной формулой, согласно которой эти группы связаны между собой одиночной связью.

Все эти особенности поведения бутадиена приводят к необходимости наложения второй структурной формулы вида

$$CH_2 - CH = CH - CH_2.$$

Здесь пунктирная линия означает валентную связь между крайними атомами углерода. Эта структура энергетически менее выгодна, нежели первая, и при их наложении обладает малым весом. Тем не менее ее включение в расчет отвечает укорочению длины центральной связи, торможению свободы вращения и возможности присоединения галогенов к крайним атомам углерода, соответствующего разрыву слабой связи во второй структуре.

Приближенный метод, основанный на идее наложения валентных формул, оказался полезным в квантовой химии, объясняя в ряде случаев особенности химического поведения различных соединений. Этот метод заменил собою различные химические гипотезы вроде осцилляции валентностей Кекуле или парциальных валентностей Тиле и т. п. Во всех тех случаях, когда возможно приписать соединению несколько структурных формул, совместимых с валентными представлениями, необходимо учитывать в квантовом описании их наложение. В тех случаях, когда энергии отдельных структур сильно различаются, также будут различаться и их веса, и в предельных случаях можно пользоваться одной валентной схемой, соответствующей наимень-

шей энергии, пренебрегая всеми остальными. В соединениях с большим числом атомов число возможных схем становится очень большим и практически трудно обозримым. Здесь при отборе наиболее существенных валентных схем возникает большая степень произвола, ограничивающая применение этого метода.

§ 18. Метод молекулярных орбит

Параллельно с методом Гейтлера — Лондона в теории молекул развивалось и несколько иное направление, называемое методом молекулярных орбит. В его основе лежит представление об одноэлектронных состояниях в поле атомных остовов, образующих конфигурацию молекулы. В принципе задача состоит в определении одноэлектронных волновых функций в поле двух или нескольких центров. Затем волновая функция всей молекулы составляется из этих одноэлектронных функций, подобно тому, как волновая функция атома составляется из функций, описывающих одноэлектронные состояния в центральном поле.

Такая постановка задачи в принципе соответствует методу самосогласованного поля, но, в отличие от атома, ее точное решение для молекул с несколькими электронами практически почти невыполнимо. Не существует простых аналитических функций электронов в поле хотя бы двух кулоновских центров. Поэтому в первые годы развития квантовой химии бо́льшая часть количественных расчетов выполнялась по методу валентных схем, а метод молекулярных орбит применялся главным образом в вопросах систематики электронных состояний. Однако в последующие годы в основу количественных вариационных расчетов принимается все чаще метод молекулярных орбит, так как в принципе он обладает более широкими возможностями для построения приближенных волновых функций. Эти расчеты, чрезвычайно разнообразные по характеру приближенных выражений, используемых для построения волновых функций, весьма трудоемки и обычно выполняются коллективами исследователей с широким применением счетных машин. Получение достаточной точности результатов достигается более или менее тривиальным способом: в приближенную волновую функцию вводится в той или

иной форме большое число постоянных, значения которых определяются из требования минимума энергии молекулы.

Мы ограничимся здесь некоторыми качественными исследованиями молекулярных орбит. Установив соответствие молекулярных состояний электрона с его состояниями в изолированном атоме, можно определить в общих чертах их энергетическое поведение при переходе от разъединенных атомов к молекуле. Некоторые электронные состояния при сближении ядер увеличивают свою энергию, т. е. противодействуют сближению; другие, наоборот, способствуют образованию химической связи. Первые принято называть разрыхляющими, вторые — связывающими. Вопрос об устойчивости молекулы сводится к энергетическому балансу всех занятых одноэлектронных состояний, а в грубой приближенной форме — к подсчету числа разрыхляющих и связывающих электронов.

В простейших количественных расчетах волновые функции молекулярных орбит обычно, как и в методе Гейтлера — Лондона, составляются из функций атомных орбит и потому, как мы увидим в дальнейшем, оба метода можно рассматривать как различные исходные приближения в описании молекул, каждое из которых имеет свои достоинства и недостатки. Метод Гейтлера — Лондона дает, например, наглядное обоснование идеи электронных пар с насыщением валентностей. Но, с другой стороны, в молекулах с нечетным числом электронов всегда можно указать один электрон, который не имеет партнера в точном смысле метода электронных пар. Тем не менее такой электрон оказывает влияние на образование химической связи; отсюда приходится говорить об одноэлектронной, трехэлектронной связи и т. д. В подобных случаях метод молекулярных орбит обнаруживает свое преимущество.

Проиллюстрируем метод на двухатомных молекулах. Здесь задача состоит прежде всего в исследовании возможных состояний электрона в поле двух силовых центров. Пусть мы имеем дело с молекулой, составленной из одинаковых атомов, т. е. полагаем оба силовых центра тождественными. Тогда плоскость, перпендикулярная оси молекулы и пересекающая ее посередине между ядрами, будет плоскостью симметрии (рис. 40). Если мы заменим в волновой функции электрона координату z на $-z$, что можно

трактовать как зеркальное отражение волновой функции в указанной плоскости, эквивалентное также перестановке ядер a и b, то волновая функция или переменит знак, или останется неизменной. Действительно, так как эта операция оставляет систему физически тождественной в силу тождественности ядер a и b, то квадрат волновой функции при этом не может измениться. Волновая функция ψ_-, меняющая знак при замене z на $-z$, будет равняться нулю

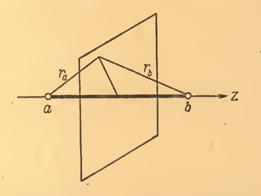


Рис. 40. Плоскость симметрии в двухатомной молекуле из одинаковых ядер.

во всех точках плоскости симметрии, что нетрудно доказать. По условию $\psi_-(x, y, -z) = -\psi_-(x, y, z)$; в плоскости симметрии $z = 0$, и мы имеем:

$$\psi_-(x, y, 0) = -\psi_-(x, y, 0),$$

откуда и следует, что $\psi_-(x, y, 0) = 0$. Поверхность, на которой функция обращается в нуль, называют узловой поверхностью. Оказывается, что антисимметричные состояния являются разрыхляющими, а симметричные — связывающими. Мы покажем это сначала на примере молекулярного иона водорода H_2^+, а затем приведем наглядные общие соображения в пользу сказанного.

Молекулярный ион H_2^+ представляет собою простейший объект для применения метода молекулярных орбит, подобно тому, как нейтральная молекула H_2 явилась про-

стейшим примером для метода Гейтлера — Лондона. Уравнение Шредингера для стационарных состояний электрона в поле двух фиксированных на расстоянии R протонов с включением потенциальной энергии взаимодействия последних имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+\left(\frac{e^2}{R}-\frac{e^2}{r_a}-\frac{e^2}{r_b}\right)\psi=E\psi. \qquad (18.01)$$

Мы уже упоминали, что это уравнение не имеет простого аналитического решения. Для построения приближенного решения воспользуемся функциями атомных состояний. В большинстве количественных расчетов по методу молекулярных орбит использовались атомные функции, хотя это и не является необходимой чертой метода. При достаточно больших расстояниях между ядрами мы можем составить молекулярную функцию ψ основного состояния электрона как линейную комбинацию атомных одноэлектронных функций ψ_a и ψ_b:

$$\psi=c_1\psi_a+c_2\psi_b. \qquad (18.02)$$

Как и ранее, ψ_a и ψ_b суть волновые функции основного состояния водородного атома с ядром a или b соответственно. Функция (18.02) дает нам точное решение уравнения (18.01) при бесконечном удалении одного из ядер. На конечных расстояниях R, близких к равновесному, эта функция может быть рассматриваема как приближенная волновая функция электрона в поле двух ядер.

Коэффициенты c_1 и c_2, как всегда, могут быть определены из условия минимума энергии. В данном случае в силу тождественности обоих ядер имеет место симметрия, вследствие которой весовые множители c_1^2 и c_2^2 должны быть одинаковыми, а сами коэффициенты в одном случае равными, в другом — различными по знаку. Следовательно, имеем два решения:

$$\psi_+=N_+(\psi_a+\psi_b), \quad \psi_-=N_-(\psi_a-\psi_b); \qquad (18.03)$$

здесь N_+ и N_- — суть нормировочные коэффициенты:

$$N_+=\frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}, \quad N_-=\frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}, \qquad (18.04)$$

а S — известный нам интеграл наложения:

$$S = \int \psi_a \psi_b d\tau.$$

Снова, как и в случае молекулы водорода, умножаем уравнение (18.01) на ψ и интегрируем по координатам электрона. В соответствии с двумя различными функциями (18.03) получаются две различные формулы для энергии молекулярного иона:

$$E_+ = E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{K+C}{1+S}, \quad E_- = E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{K-C}{1-S}. \quad (18.05)$$

Здесь E_0 — энергия изолированного атома водорода, K и C обозначают следующие интегралы:

$$\left.\begin{aligned} K &= -e^2 \int \frac{\psi_a^2}{r_b} d\tau = -e^2 \int \frac{\psi_b^2}{r_a} d\tau, \\ C &= -e^2 \int \frac{\psi_a \psi_b}{r_a} d\tau = -e^2 \int \frac{\psi_a \psi_b}{r_b} d\tau. \end{aligned}\right\} \quad (18.06)$$

Интеграл K может быть истолкован классически как кулоновское притяжение между электронным облаком атома водорода и соседним протоном. Член C не имеет такого наглядного толкования, его иногда называют резонансным. Заметим, что он входит как составная часть в обменный интеграл теории Гейтлера — Лондона.

Результаты количественных расчетов по формулам (18.05) представлены графически на рис. 41. Кривая $E_+(R)$ обладает минимумом глубиною в 1,8 *эв* на расстоянии $R_0 = 1{,}3$Å. Соответствующие опытные значения $D = 2{,}6$ *эв*, $R_0 = 1{,}06$Å. В этом довольно грубом расчете важным является выделение интеграла C, который определяет одноэлектронную связь, подобно обменному интегралу в гомеополярной связи. На рис. 41 показано, что действительно антисимметричное состояние приводит к отталкиванию атомов, а симметричное — соответствует связи. Оба эти состояния различаются распределением плотности электронного облака. Различный характер симметрии проявляется в усилении или ослаблении плотности электронного облака в пространстве между ядрами. В симметричном состоянии плотность электронного облака отчасти концентрируется между ядрами и притягивает к себе оба ядра;

в антисимметричном состоянии, наоборот, благодаря появлению узловой плоскости электронное облако между ядрами ослабляется, и положительно заряженные ядра, не будучи экранированы одно от другого, отталкиваются.

Эти расчеты и только что высказанные соображения не связаны с кулоновским характером силовых центров и потому сохраняют свое значение для электронных состояний других двухатомных симметричных молекул. Установим

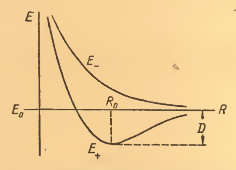


Рис. 41. Зависимость энергии молекулярного иона водорода от расстояния между ядрами.

в такой молекуле число занятых связывающих и разрыхляющих состояний, исходя из рассмотрения раздельных атомов. Квантовое число, определяющее проекцию момента количества движения электрона на ось молекулы, обозначают буквой λ и абсолютные цифровые значения $|\lambda| = 0, 1, 2, \ldots$ заменяют буквенными обозначениями σ, π, δ и т. д. Разрыхляющие и связывающие состояния будем отмечать индексами «р» и «с» внизу. Тогда из 1s- и 2s-состояний разделенных атомов получаем с учетом двух возможных ориентаций спина и двух классов симметрии по два σ_c- и по два σ_p-состояния; из 2p-состояний получаются, также с учетом двух знаков λ, четыре π_c-, два σ_c-, четыре π_p- и два σ_p-состояний и т. д.

Заполнение электронных состояний молекул происходит в таком порядке. Первый электрон занимает состояние σ_c, происходящее из атомных состояний 1s; получаем оболочку молекулы H_2^+, состоящую из одного связывающего электрона. В молекуле H_2 имеем два связывающих

электрона σ_c^2. Третий электрон должен занять следующее разрыхляющее состояние σ_p; в результате остается избыток одного связывающего электрона, который и объясняет связь в молекуле He_2^+.

В «молекуле» He_2 имеем четыре 1s-электрона, образующих конфигурацию $\sigma_c^2\sigma_p^2$; равенство чисел связывающих и разрыхляющих электронов не дает химической связи. Затем, по-видимому, может существовать молекула Li_2^+ с электронной конфигурацией $\sigma_c^2\sigma_p^2\sigma_c$, удерживаемая одним связывающим электроном. В молекуле Li_2 имеется избыток двух связывающих электронов.

В молекулах, образованных атомами с большим числом электронов, внутренние электроны находятся в преобладающем поле одного из ядер и могут быть отнесены к атомным слоям отдельных атомов. Эти электроны практически не принимают участия в химической связи.

Продолжая далее построение электронных оболочек молекул, мы получаем для молекулы B_2 конфигурацию $\sigma_c^2\sigma_p^2\sigma_c^2\sigma_p^2\pi_c^2$, обладающую избытком двух связывающих электронов. Естественно полагать, что молекулярные состояния, получающиеся из энергетически близких атомных состояний 2s и 2p, также энергетически близки. Поэтому из возбужденных атомов бора можем получить конфигурацию $\sigma_c^2\sigma_p^2\sigma_c^2\pi_c^4$, обладающую избытком шести связывающих электронов. На основании сказанного о внутренних электронах можно эту конфигурацию также записать в виде $KK\sigma_c^2\pi_c^4$, где KK означает, что четыре электрона заполняют атомные K-слои обоих атомов.

У молекулы азота имеется избыток шести связывающих электронов при конфигурации $KK\sigma_c^2\sigma_p^2\pi_c^4\sigma_c^2$. Следующие состояния будут разрыхляющими и потому больше шести связывающих электронов, т. е. больше трех связей, в молекуле образоваться не может. Электронная конфигурация молекулы кислорода $KK\sigma_c^2\sigma_p^2\pi_c^4\sigma_c^2\pi_p^2$ обладает избытком в четыре связывающих электрона. Отметим здесь, что в состоянии π_p с четырьмя свободными местами находятся лишь два электрона, которые, следовательно, могут обладать одинаково ориентированными спинами. Это объясняет тот факт, что молекула кислорода парамагнитна, т. е. обладает постоянным магнитным моментом. Этот факт не укладывается в теорию электронных пар, согласно которой

спины, а следовательно, и спиновые магнитные моменты электронов, образующих связь, взаимно компенсируются. В «молекуле» Ne_2, подобно He_2, снова получается равенство чисел связывающих и разрыхляющих электронов, т. е. невозможность стабильной молекулы. У последующих атомов третьего периода повторяются те же состояния и таким образом действительно подсчет чисел связывающих и разрыхляющих электронов объясняет правила валентности. Каждому насыщению валентных штрихов можно сопоставить избыток двух связывающих электронов.

Подобный метод рассмотрения может быть распространен и на молекулы с различными ядрами. Приближенные волновые функции одноэлектронных состояний в поле двух различных атомных остовов также можно представить в форме (18.02) с тем отличием, что коэффициенты c_1 и c_2 будут различными по абсолютной величине. Случай, когда они имеют различные знаки, снова дает узловую поверхность между ядрами, которая, в отличие от предыдущего, не будет уже плоскостью и, кроме того, будет смещена в сторону одного из атомов. Наличие или отсутствие узловой поверхности между ядрами дает основание для разделения состояний на связывающие и разрыхляющие.

С точки зрения метода молекулярных орбит сразу становится понятным наблюдающееся сходство физических и химических свойств изоэлектронных молекул, которое особенно отчетливо проявляется в случае близких зарядов ядер, например, в молекулах CO и N_2.

Мы рассматривали энергетическое поведение молекулярных состояний, исходя из предельного случая разделенных атомов. Второй предельный фиктивный случай можно получить, представляя ядра слившимися в одно ядро. На рис. 42 изображена схема, выражающая соответствие электронных состояний разделенных одинаковых атомов $(R = \infty)$ и соединенного атома $(R = 0)$. В этой схеме не отражено количественное энергетическое поведение состояний и она лишь указывает относительное положение уровней в предельных случаях, а также соответствие между термами соединенного и разделенных атомов. Рассматривая соответствие состояний электрона в поле отдельного атома, в поле двух ядер и в поле фиктивного атома, составленного из двух атомов молекулы, можно установить, что в разрыхляющих состоя-

ниях при сближении ядер всегда происходит увеличение главного квантового числа.

Метод молекулярных орбит в применении к многоатомным молекулам дает те же результаты относительно пространственного расположения атомов, как и метод Гейтлера — Лондона. Так, для молекулы воды получается треугольная форма, причем валентный угол HOH полу-

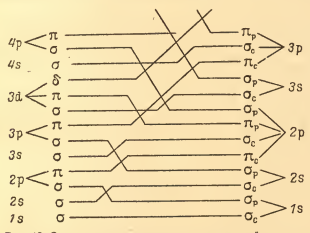


Рис. 42. Сопоставление энергетических уровней электрона в поле двух силовых центров при различных расстояниях между последними.

чается равным 90° при условии пренебрежения резонансным интегралом C между атомами водорода. Тетраэдрическая форма метана оказывается также наиболее устойчивой без специальных предположений о гибридизации. Таким образом, метод молекулярных орбит содержит в себе черты направленной валентности, хотя в нем и нет идеи о локализованных связях между парами атомов, так как молекулярные одноэлектронные функции составляются из атомных одноэлектронных функций всех соединяющихся атомов. При рассмотрении различных органических соединений оба метода также обнаруживают близкое согласие результатов.

Существенным недостатком метода молекулярных орбит при использовании атомных функций является то обстоятельство, что в нем приближение других атомов снижает энер-

гию электронных состояний благодаря появлению добавочных резонансных интегралов. Метод Гейтлера — Лондона в этом случае приводит, наоборот, к появлению потенциального барьера, лежащего в основе теории активации.

§ 19. Различные типы связей

В предыдущем параграфе мы сосредоточили свое внимание на энергетическом поведении молекулярных одноэлектронных состояний при изменении межядерного расстояния. При этом в основу качественных рассуждений был положен результат расчета молекулярного водородного иона с использованием атомных функций в форме (18.02).

Обратимся теперь к рассмотрению волновой функции, описывающей состояние двух электронов. Представим себе двухатомную молекулу AB с двумя валентными электронами, каждый из которых описывается функцией (18.02). Тогда общая волновая функция ψ (1,2) может быть представлена произведением одноэлектронных функций

$$\psi(1, 2) = [c_1\psi_a(1) + c_2\psi_b(1)][c_1\psi_a(2) + c_2\psi_b(2)] = \\ = c_1^2\psi_a(1)\psi_a(2) + c_2^2\psi_b(1)\psi_b(2) + \\ + c_1c_2[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)]. \quad (19.01)$$

Отдельные слагаемые этого выражения могут быть наглядно истолкованы: произведение ψ_a (1) ψ_a (2), рассматриваемое как отдельная функция, означало бы, что оба электрона 1 и 2 находятся в оболочке атома A; член ψ_b (1) ψ_b (2) точно так же означал бы, что оба электрона находятся в оболочке атома B и, наконец, два последних слагаемых соответствуют такому распределению заряда, когда в оболочке каждого атома находится по одному электрону.

Как нетрудно вспомнить, эта последняя сумма в квадратных скобках является ни чем иным, как симметричной функцией Гейтлера — Лондона, соответствующей гомеополярной связи AB. Два первых слагаемых соответствуют, очевидно, ионным структурным схемам A^-B^+ и A^+B^-. В результате функцию (19.01) можно рассматривать как результат наложения ионных и гомеополярных членов. Коэффициенты c_1 и c_2, в конечном счете, определяют их веса, а следовательно, и величину дипольного электриче-

ского момента, т. е. полярность связи. Действительно, например функция ψ_a (1) ψ_a (2) (схема A^-B^+) соответствует такому распределению, когда оба электронных облака сосредоточены у ядра A и, следовательно, атом A^- обладает отрицательным зарядом, а атом B^+ — положительным, что и дает дипольный момент с направлением от A к B. Функция ψ_b (1) ψ_b (2) дает дипольный момент, направленный от B к A. При наложении обоих членов наличие дипольного момента молекулы определяется неравенством их весов, т. е. условием $c_1^2 \neq c_2^2$. Направление результирующего момента зависит от того, какой из членов преобладает над другим.

Для молекул, состоящих из одинаковых атомов, коэффициенты c_1 и c_2 равны по абсолютной величине, т. е. в этих случаях оба ионных члена входят с одинаковым весом $c_1^2 = c_2^2$. Отсюда дипольный момент молекулы будет равен нулю, как это в действительности и имеет место для симметричных двухатомных молекул.

Сравнивая на этом примере двухэлектронной связи метод Гейтлера — Лондона и метод молекулярных орбит, мы сразу усматриваем недостаток первого в отсутствии учета ионных членов. С другой стороны, автоматическое появление ионных членов в методе молекулярных орбит имеет свой недостаток, состоящий в том, что их веса во многих случаях оказываются преувеличенными. Так, обращаясь снова к симметричной молекуле, мы видим, что равенство абсолютных значений коэффициентов c_1 и c_2 влечет за собою равенство весов всех ионных и гомеополярных слагаемых ($c_1^2 = c_2^2 = |c_1c_2|$). В действительности благодаря значительному превышению энергии ионизации атома над энергией его сродства к электрону для одинаковых атомов A и B образование ионов A^-B^+ и A^+B^- требует большой затраты энергии, которая не окупается энергией кулоновского притяжения ионов. Следовательно, гомеополярная формула AB будет энергетически выгоднее ионных и ее вес в основном состоянии должен быть преобладающим. В итоге мы заключаем, что как метод Гейтлера — Лондона, так и метод молекулярных орбит страдают противоположными крайностями в оценке роли ионных членов.

Можно принять эти методы как два различных исходных приближения, которые при их дальнейшем развитии могут

перекрываться. Естественным их обобщением будет улучшение численных значений коэффициентов наложения или статистических весов ионных и гомеополярных слагаемых. Представим, например, двухэлектронную симметричную волновую функцию в форме наложения отдельных слагаемых с произвольными коэффициентами c_1, c_2 и c_3:

$$\psi(1,\ 2)=c_1\psi_a(1)\psi_a(2)+c_2\psi_b(1)\psi_b(2)+ \\ +c_3[\psi_a(1)\psi_b(2)+\psi_a(2)\psi_b(1)]. \quad (19.02)$$

Далее распорядимся подбором коэффициентов так, чтобы эта приближенная функция была возможно ближе к точной волновой функции, являющейся решением соответствующего уравнения Шредингера. Математически снова условие минимума энергии приводит к алгебраической системе уравнений для коэффициентов c_1, c_2 и c_3. Так в принципе можно определить теоретически веса отдельных слагаемых волновой функции связи. В практике иногда эти веса определяют эмпирически из опытных данных о различных свойствах молекулы, например из величины дипольного момента.

Так или иначе приближенная волновая функция химического соединения может быть представлена в наглядной форме наложения различных ионных и гомеополярных слагаемых. При увеличении числа атомов в молекулах, как мы уже отмечали в § 17, возрастает число возможных гомеополярных структурных формул: вместе с этим расширяется и область выбора различных ионных слагаемых. Указанная ранее неоднозначность выбора валентных схем еще более увеличивается.

В общем классификация химических связей по типу ионных, гомеополярных, гетерополярных и т. д. в чистом виде применима лишь к некоторой группе соединений, которые следует отнести к предельным типам. Различные химические соединения содержат в себе в большей или меньшей мере эти предельные, идеализированные типы связей, образуя бесконечное множество промежуточных градаций. Если, например, окажется, что в двухэлектронной функции (19.02) один из коэффициентов c_1, c_2, c_3 по абсолютной величине много больше остальных двух, то мы можем говорить о преобладании связи определенного типа, а иногда и совсем пренебрегать остальными членами в вол-

новой функции. Так, если коэффициент c_3 по абсолютной величине преобладает над c_1 и c_2, можно отнести связь к гомеополярному типу; если, например, c_1^2 будет много больше c_2^2 и c_3^2, связь будет ионной и полярной; точно так же в случае, когда c_2^2 сильно превышает c_1^2 и c_3^2, связь будет также ионной и полярной, но с противоположным направлением дипольного момента. Относительные веса отдельных слагаемых, как и в случае ранее рассмотренного наложения гомеополярных схем, зависят от относительного расположения энергий, которые бы соответствовали предельным схемам. На этом основаны некоторые общие соображения о характере связи отдельных молекул. Если потенциал ионизации атома A, скажем, невелик, а атом B обладает значительным электронным сродством, то ионная формула A^+B^- с учетом энергии притяжения ионов будет энергетически выгодна и ее роль в связи будет заметной. Подобный случай мы имеем при соединении атомов, расположенных в крайних столбцах периодической таблицы. Атомы щелочных металлов Li, Na, K и др. обладают малым ионизационным потенциалом, а галогены F, Cl, Br и др. обладают заметным сродством к электрону (см. табл. I в приложении) и могут образовать с присоединением электрона стабильные отрицательные ионы. Поэтому молекулы типа NaCl, KCl, NaBr и т. д. преимущественно ионные. При соединении одинаковых атомов осуществляется гомеополярная связь; таковы молекулы H_2, O_2, Na_2, Cl_2 и т. д. Квантовомеханический расчет водорода с функцией (19.02), дающий 85% экспериментального значения энергии связи, показывает, что в этом частном примере веса ионных членов составляют 6% от весов гомеополярных слагаемых.

Атом водорода в химическом отношении обладает двойственной природой: с одной стороны, обладая одним внешним электроном, он подобен группе атомов щелочных элементов, а с другой стороны, он является аналогом галогенов, так как ему не хватает одного электрона для заполнения внешнего слоя. Поэтому волновую функцию таких соединений, как галогеноводороды HF, HCl и т. д., можно приближенно представить как наложение слагаемых, отвечающих гомеополярной формуле HX и ионной H^+X^-. Следовательно, эти молекулы относятся к промежуточному типу связи. Атом водорода является здесь отчасти донором, и

дипольный момент направлен от атома галогена к атому водорода.

Наоборот, гидриды LiH, NaH и др. будут описываться наложением гомеополярной функции XH с ионной X^+H^-, в которой донором является атом щелочного элемента и дипольный момент направлен от водорода; тип связи опять-таки промежуточный.

Введение ионных слагаемых в теорию многоатомных молекул расширяет метод наложения и возможности объяснения различных особенностей химических соединений. В свое время мы уже ссылались на ионные формулы в объяснении

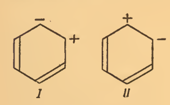


Рис. 43. Ионные валентные схемы бензола.

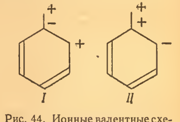


Рис. 44. Ионные валентные схемы бензола при замещении водорода положительной ионной группой.

пятивалентного азота и увеличения валентных углов в молекулах воды и аммиака. В молекуле воды, например, наряду с гомеополярной формулой надо учитывать и ионные формулы.

Роль ионных слагаемых в волновой функции соединения заметно возрастает, если в цепи атомов появляется чередование знака ионов, известное в химии под названием альтернирующей полярности. В таких условиях ионные структуры неожиданно становятся энергетически выгодными благодаря появлению добавочной электростатической энергии. Так, например, в бензольном кольце можно представить ионные формулы, изображенные на рис. 43, которые, вообще говоря, энергетически невыгодны по сравнению с формулами Кекуле и могут быть игнорируемы. Теперь представим себе замещение водорода ионной группой, например X^+; тогда ионная структура *I* становится энергетически выгодной благодаря добавочному электростати-

ческому притяжению, а структура II, наоборот, невыгодной благодаря отталкиванию (рис. 44). В результате роль одних ионных слагаемых сильно возрастает в то время как другие ионные члены ослабляются.

Общий смысл представления волновой функции в понятиях структурных схем, в отдельности не существующих, состоит в том, что таким путем удается получить достаточно удовлетворительное описание химических явлений с точки зрения единой квантовомеханической теории. Эта приближенная теория представляет собою некоторый шаг вперед по сравнению с прежними эмпирическими представлениями химии о различных типах связей и, в то же время, на современном этапе развития пользуется привычными для химии понятиями. В большинстве случаев, правда, мы вынуждены ограничиваться полуколичественным объяснением химических явлений по причине чрезвычайной математической сложности строгих квантовомеханических расчетов в теории молекул. Все же в тех немногих случаях, в которых удалось провести достаточно точные количественные расчеты молекул по квантовой механике, всегда получалось полное совпадение теоретических и экспериментальных результатов. Все это убеждает нас в принципиальной возможности квантовомеханического объяснения всех элементарных химических и физических процессов, происходящих в электронных оболочках атомов и молекул. Следовательно, приближенные и далеко еще не совершенные схемы и методы квантовой химии имеют под собою прочный теоретический фундамент.

§ 20. Электростатический расчет ионной связи

В предельном случае ионной связи еще до развития квантовой механики с успехом применялся полуэмпирический способ расчета энергии, основанный на электростатических представлениях. Два иона, находящиеся на большом расстоянии R один от другого, притягиваются в первом приближении, как точечные заряды по закону Кулона. Энергия K_e этого притяжения, как известно, выражается

$$K_e = -\frac{e^2}{R}. \tag{20.01}$$

В следующем приближении необходимо учесть взаимную поляризацию ионов. Ядро каждого иона обладает положительным зарядом и потому притягивается или отталкивается соседним ионом в зависимости от знака суммарного заряда последнего: электронное облако иона несет отрицательный заряд и потому испытывает противоположное действие. В результате этого в каждом ионе произойдет деформация электронных оболочек, которую можно представить как относительное смещение ядра и электронного облака на расстояние d. Благодаря этому смещению отрицательных и положительных зарядов ион приобретает дипольный момент $\mathbf{p}$ (рис. 45).

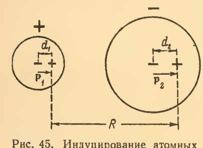


Рис. 45. Индуцирование атомных диполей при взаимодействии ионов.

Величина индуцированного дипольного момента каждого иона определяется напряжением $\mathfrak{E}$ поля по формуле

$$p = ed = \alpha\mathfrak{E}, \qquad (20.02)$$

где коэффициент α характеризует свойства деформируемости оболочек иона и называется поляризуемостью. К энергии K_e кулоновского взаимодействия ионов добавляется энергия K_p взаимодействия дипольного момента каждого иона с суммарным зарядом соседнего иона:

$$K_p = -\frac{e}{R^2}(p_1 + p_2). \qquad (20.03)$$

К этому надо добавить энергию, затраченную на образование диполей. Она вычисляется как работа смещения зарядов:

$$K_\alpha = \int\limits_0^{d_1} e\mathfrak{E}_1 dz + \int\limits_0^{d_2} e\mathfrak{E}_2 dz = \frac{p_1^2}{2_{\alpha_1}} + \frac{p_2^2}{2_{\alpha_2}}. \qquad (20.04)$$

Далее можно учесть также и энергию K_{pp} взаимодействия диполей:

$$K_{pp} = -\frac{2p_1p_2}{R^3}. \qquad (20.05)$$

Одно лишь притяжение ионов должно было бы привести их к полному слиянию, что на самом деле не происходит, так как на малых расстояниях оболочки ионов перекрываются и возникают силы отталкивания. Природа этих сил довольно сложна и классическая теория принимала для энергии U_n отталкивания эмпирическую формулу

$$U_n = \frac{b}{R^n}. \tag{20.06}$$

В квантовой механике отталкивание проявляется в форме обменных интегралов заполненных электронных оболочек. Расчеты показывают, что обменные члены энергии зависят от межъядерного расстояния приближенно экспоненциально и потому правильнее будет заменить формулу (20.06) следующим выражением:

$$U_n = ae^{-\frac{R}{\rho}}. \tag{20.07}$$

Эмпирические постоянные b и n или a и ρ в (20.06) и (20.07) определялись из опытных данных о других свойствах молекул. Для галоидных соединений щелочных металлов величина ρ оказалась приблизительно постоянной и равной 0,35; значения показателя n в формуле (20.06) близки к девяти.

Для примера произведем расчет энергии W ионной молекулы по формулам (20.01) и (20.06), т. е. без учета энергии поляризации:

$$W = K_e + U_n = -\frac{e^2}{R} + \frac{b}{R^n}. \tag{20.08}$$

В состоянии равновесия $R = R_0$ силы притяжения и отталкивания уравновешиваются и имеет место минимум энергии; это выражается условием равенства нулю производной от энергии по межъядерному расстоянию

$$\left(\frac{\partial W}{\partial R}\right)_{R=R_0} = \frac{e^2}{R_0^2} - \frac{bn}{R_0^{n+1}} = 0.$$

Отсюда получаем связь постоянных b, n и R_0:

$$b = \frac{e^2}{n} R_0^{n-1}.$$

и, следовательно, выражение (20.08) можно переписать в простом виде:

$$W = -\frac{e^2}{R_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right). \qquad (20.09)$$

Используя численные значения R_0, известные из опытных данных, можно получить для ряда ионных молекул значения энергии связи, совпадающие с опытом в пределах 5—15%. Учет поляризационных эффектов позволяет еще улучшить совпадение опытных и расчетных результатов.

Подобные электростатические представления об ионной связи в применении к многоатомным молекулам позволили в ряде случаев объяснить пространственную конфигурацию этих молекул. Были сделаны попытки рассматривать и промежуточную связь как ионную с последующим учетом поляризуемости в расчетах энергии связи и дипольных моментов. Так как в этих соединениях существенную роль играет квантовомеханический эффект, описываемый в форме наложения ионных и гомеополярных структур, то удовлетворительное описание не могло быть получено из классических представлений.

Электростатические представления оказались применимыми в расчете энергии кристаллических ионных решеток. Под энергией решетки понимают ту энергию, которую нужно затратить для полного разделения кристалла на составляющие его ионы. В кристалле каждый ион окружен симметрично расположенными ионами разных знаков, а потому он находится в поле сил, действующих со всех сторон симметрично. Это позволяет, в отличие от молекулы, с большим основанием пренебрегать поляризационным эффектом. Правда, в энергию решетки входит взаимодействие каждого иона со всеми остальными ионами и, следовательно, энергия E отдельного иона представляется суммой выражений (20.08):

$$E = \sum_k \left(\pm \frac{e^2}{R_k} + \frac{b}{R_k^n}\right). \qquad (20.10)$$

Так, например, в кубической решетке NaCl с расстоянием R_0 между ближайшими соседями каждый ион хлора окружен в первую очередь шестью ионами натрия на расстоянии R_0, двенадцатью ионами хлора на расстоянии $\sqrt{2}R_0$, затем

восемью ионами натрия на расстоянии $\sqrt{3}R_0$ и т. д. В результате суммирования для энергии решетки получается формула вида

$$E = -\frac{Ae^2}{R_0} + \frac{B}{R_0^n}. \tag{20.11}$$

Здесь A — численная постоянная, зависящая от типа решетки и называемая постоянной Маделунга; для решетки каменной соли она равна 1,75, т. е. больше единицы, что указывает на выгодность объединения молекул в кристаллы. Условие минимума энергии в положении равновесия, т. е. равенство нулю первой производной $\frac{\partial E}{\partial R}$, и величина сжимаемости кристалла, определяемая значением второй производной $\frac{\partial^2 E}{\partial R^2}$, дают возможность выразить эмпирические постоянные B и n через постоянную решетки R_0. Таким путем вычисленные значения энергии ионных решеток галогенидов щелочных металлов совпадают с опытными в пределах 1—2%. Дальнейшие уточнения расчетов достигались учетом ван-дер-ваальсовых сил между ионами.

Правда, получаемые значения энергии нельзя рассматривать как строго теоретические, ибо в основе расчетов лежит предположение о существовании ионов и эмпирическая формула отталкивательных сил. Так как приближенное обоснование того и другого получено лишь при квантовомеханическом рассмотрении, то, строго говоря, указанные способы расчета не могут претендовать на название классической теории ионной связи. Точно так же встречающееся иногда противопоставление квантовомеханической и электростатической теорий не имеет под собой оснований.

ГЛАВА V

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СПЕКТР. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ

В этой главе кратко рассмотрены общие вопросы теории молекулярных спектров. В последние годы изучение инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния молекул широко применяется для решения химических задач. Мы излагаем здесь лишь в общих чертах происхождение и структуру молекулярных спектров, не входя в детальное обсуждение приложений спектроскопии. Наконец, в этой главе изложены два отдельных вопроса об энергии активации и межмолекулярных силах. Эти вопросы, хотя и относятся к теории сил взаимодействия атомов и молекул, но по своей специфичности несколько выделяются из области теории химической связи, изложенной в предыдущих главах.

§ 21. Колебания и вращения молекул

В самом начале изложения теории химической связи мы выделили задачу об электронных состояниях молекулы. Под энергией E молекулы мы разумели энергию электронных оболочек в поле ядер данной конфигурации и энергию электростатического отталкивания ядер, не включая кинетическую энергию движения последних. Мы всегда можем отвлечься от поступательного движения молекулы, так как оно не влияет на свойства отдельной молекулы и лишь при рассмотрении столкновений необходимо учитывать возможность обмена энергией внутренних степеней свободы с энергией поступательного движения. Ядра, кроме участия в общем поступательном движении, могут двигаться с различной энергией друг относительно друга. Относительное движение ядер можно рассматривать как совокупность

движений, представляющих собою вращение молекулы без изменения относительных расстояний между ядрами, и относительные колебания ядер.

Изменение конфигурации ядер при колебаниях должно сопровождаться перестройкой электронного облака. По причине большого различия средних скоростей движения электронов и ядер, обусловленного различием их масс, время перестройки электронного облака много меньше периодов колебаний ядер. Поэтому мы можем считать, что изменения в распределении электронного облака происходят мгновенно и в любой фазе колебания ядер электронное облако находится в равновесном состоянии, соответствующем мгновенной конфигурации ядер, т. е. не зависящем от скорости их движения. Иначе говоря, колебания ядер сопровождаются совпадающими с ними по фазе пульсациями электронной оболочки молекулы. Это обстоятельство и позволяет при рассмотрении молекулы выделить электронную задачу при неподвижных ядрах, так что относительные межъядерные расстояния входят в волновую функцию и энергию электронов в качестве параметров.

В случае двухатомной молекулы волновая функция и энергия электронного состояния зависят от межъядерного расстояния R. Изменение энергии $E(R)$ при колебании атомов определяет силу F взаимодействия между атомами согласно формуле:

$$F = -\frac{dE(R)}{dR}. \qquad (21.01)$$

Таким образом, электронная энергия вместе с энергией отталкивания ядер играет роль потенциальной энергии относительных колебаний атомов. Положение равновесия определяется равенством нулю силы взаимодействия, т. е., согласно (21.01), минимумом $E(R)$. С увеличением расстояния R энергия $E(R)$ стремится к пределу, равному сумме энергий изолированных атомов.

В многоатомных молекулах картина относительных колебаний сильно усложняется. Приближенно различают так называемые валентные колебания, когда атомы двигаются вдоль линий связи, и деформационные, при которых изменяются валентные углы. Потенциальная энергия отдельного валентного колебания выражается функцией, подобной

энергии $E(R)$ двухатомной молекулы. Зависимость электронной энергии от углов, лежащая в основе направленной валентности, объясняет происхождение деформационных колебаний.

Рассмотрим подробнее отдельное валентное колебание. Разложим в ряд Тэйлора около точки равновесия R_0 функцию $E(R)$:

$$E(R) = E(R_0) + \left(\frac{dE}{dR}\right)_{R=R_0}(R-R_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2E}{dR^2}\right)_{R=R_0} \times \times (R-R_0)^2 + \ldots \qquad (21.02)$$

Первый член $E(R_0)$ выражает значение энергии в точке минимума, которое можно условно принять за начало отсчета. Производная в точке минимума равна нулю и потому разложение (21.02) можно переписать в форме

$$E(R) = \frac{1}{2}k(R-R_0)^2 + \ldots, \qquad (21.02')$$

где

$$k = \left(\frac{d^2E}{dR^2}\right)_{R=R_0}.$$

Если рассматривать только малые отклонения от положения равновесия, можно ограничиться квадратичным членом в разложении. В этом приближении сила взаимодействия атомов пропорциональна отклонению от положения равновесия:

$$F = -\frac{dE}{dR} = -k(R-R_0) \qquad (21.03)$$

и стремится вернуть систему в равновесное состояние. Такой характер сил в классической механике типичен для явлений упругости и приводит к гармоническим колебаниям с амплитудой, зависящей от сообщенной системе энергии. Так как мы имеем дело с относительными колебаниями двух атомов, то можно принять одно ядро за неподвижное и рассматривать колебания одного атома относительно другого. Учет движения первого ядра сводится к замене массы колеблющегося атома приведенной массой M, зависящей от масс M_1 и M_2 обоих атомов по формуле

$$M = \frac{M_1M_2}{M_1+M_2}, \qquad (21.04)$$

подобно приведенной массе электрона при движении его относительно ядра.

В результате колебания двух атомов вдоль линии их соединения описываются как колебания одной частицы, обладающей приведенной массой в поле квазиупругой силы. Согласно второму закону Ньютона, уравнение движения такой частицы будет иметь вид:

$$M\frac{d^2R}{dt^2} = -k(R - R_0). \qquad (21.05)$$

Нетрудно убедиться, что его решение может быть выражено функцией, описывающей гармоническое колебание

$$R = R_0 + A\cos(\omega_0 t + \varphi), \qquad (21.06)$$

частота ω_0 которого зависит от коэффициента k квазиупругой силы и приведенной массы M по формуле:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{M}}. \qquad (21.07)$$

Квантовая механика со своей стороны дает возможность определить волновые функции и энергетические уровни двух атомов, связанных квазиупругой силой. Уравнение стационарных состояний гармонического вибратора напишется в виде:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\cdot\frac{d^2\psi}{dR^2} + \frac{1}{2}M\omega_0^2(R - R_0)^2\psi = E\psi. \qquad (21.08)$$

Здесь член $\frac{1}{2}M\omega_0^2\,(R - R_0)^2$ выражает, с учетом (21.07), потенциальную энергию $E\ (R)$ (21.02'). Решение этого уравнения в конечном счете выражается через так называемые полиномы Чебышева — Эрмита и мы, не выписывая явного выражения, просто будем различать их значком v, определяющим степень полинома. Это целое положительное число v называют колебательным квантовым числом. Соответствующие различным состояниям ψ_v значения энергии E_v зависят от квантового числа по формуле:

$$E_v = \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right). \qquad (21.09)$$

Придавая v различиые возможные значеиия, начиная от иуля, получаем иабор возможиых значений энергии гармоиического вибратора (рис. 46 *а*) с постояииой разностью $\hbar\omega_0$ между соседиими уровиями.

Отметим здесь тот существеииый кваитовый результат, что в осиовиом состояиии вибратор обладает эиергией так называемых иулевых колебаиий $\frac{1}{2}\hbar\omega_0$. Классическое же решение задачи допускает решеиия, соответствующие покоящемуся вибратору с энергией, равиой иулю: такое состояиие отвечало бы иаличию определеииой координаты R_0 и определеиной скорости, равиой иулю, что противоречит

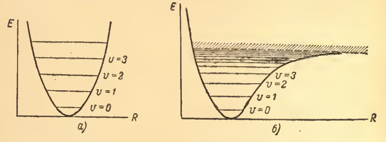


Рис. 46. Схемы энергетических колебательных уровней: *а* — гармонический вибратор, *б* — двухатомная молекула.

соотношениям иеопределеиностей. Существоваиие иулевой энергии $\frac{1}{2}\hbar\,\omega_0$ подтверждеио различиыми экспериментами.

Энергия взаимодействия двух атомов может быть выражеиа параболической зависимостью от R только для малых колебаиий, т. е. для малых кваитовых чисел v. При возрастании энергии колебаиия отклоиеиия потеициальной кривой от параболы стаиовятся все более заметными. Учет отклоиеиий от гармоничиости показывает, что в действительности колебательиые уровии должиы сближаться по мере возрастания v (рис. 46 *б*). В пределе, когда энергия колебаний стаиовится равной эиергии связи, что происходит при некотором коиечном значении v, дискретиые уровни сливаются, и для эиергий, превышающих эиергию связи, получается сплошиой спектр зиачеиий. Это озиачает, что при таких эиергиях связь разрывается и атомы разлетаются

с определенной относительной скоростью, соответствующей данному значению энергии в области сплошного спектра.

Возможные переходы между дискретными колебательными уровнями соответствуют частотам оптического спектра, лежащим в инфракрасной части. Такие оптические переходы между колебательными уровнями, согласно правилам квантовой механики, могут происходить преимущественно с изменением квантового числа на единицу, т. е. между соседними энергетическими состояниями.

Разности энергий соседних уровней гармонического вибратора равны постоянной величине $\hbar\omega_0$ и потому в спектре такого вибратора имеется лишь одна линия, соответствующая основной частоте классических колебаний ω_0. В связи с отклонением от гармоничности происходят и переходы с изменением квантового числа v на две единицы, на три и т. д., т. е. появляются кванты с частотой $2\omega_0$, $3\omega_0$ и т. д. Очевидно, эти кратные ω_0 частоты соответствуют обертонам классической теории колебаний.

Существенно отметить, что оптические колебательные переходы возможны лишь в том случае, если в процессе колебания атомов изменяется дипольный момент молекулы. Поэтому оптический колебательный спектр может наблюдаться только у дипольных молекул или же у молекул, у которых дипольный момент возникает в некоторой фазе колебаний; последнее может иметь место чаще всего в случае деформационных колебаний.

Поскольку характер зависимости E (R) определяет собою расположение колебательных уровней и соответственно частоты колебательных переходов, то и, наоборот, изучение колебательного спектра позволяет воспроизвести потенциальную кривую E (R).

Спектроскопическое изучение молекул позволяет выделить частоты колебаний, характерные для конкретных химических связей, определить их число, интенсивность и т. п. Теоретический анализ экспериментальных данных приводит к определенным заключениям относительно дипольных моментов, длин связей, валентных углов и характера связей. В общем изучение инфракрасных спектров дает ценные сведения, относящиеся к структуре молекулы.

Перейдем теперь к вращению молекул *). Здесь квантовая механика приводит также к квантованным уровням энергии вращения. Рассматривая, например, двухатомную молекулу как твердый пространственный ротатор, т. е. совокупность двух материальных точек с массами атомов M_1 и M_2, находящихся на постоянном расстоянии R_0, получаем для энергии E_r вращения такой модели формулу:

$$E_r = \frac{\hbar^2 r(r+1)}{2K}. \qquad (21.10)$$

Здесь r — вращательное квантовое число, которое может принимать целые неотрицательные значения, K — момент инерции молекулы относительно оси, проходящей через центр инерции перпендикулярно линии связи.

При учете орбитального и спинового моментов количества движения электронов в формулу вида (21.10) войдут добавочные члены. В случае многоатомных молекул формулы вращательной энергии также не могут быть получены в простом виде, подобном (21.10).

Оптические переходы из одного вращательного состояния в другое возможны только у дипольных молекул при изменении квантового числа r на единицу. Частота соответствующего излучения или поглощения лежит в крайней инфракрасной области, переходящей в микроволновую область радиочастот. Так, согласно формуле (21.10):

$$\hbar\omega = E_r - E_{r-1} = \frac{\hbar^2}{2K}[(r+1)r - r(r-1)] = \frac{\hbar^2}{K}r. \qquad (21.11)$$

Массы атомов M имеют порядок величины 10^{-22}—10^{-23} *г*, расстояния R между атомами равны примерно 10^{-8} *см*, откуда моменты инерции $K = MR^2 \simeq 10^{-38} - 10^{-39}$ *г·см*^{2} и, следовательно, вращательные кванты обладают энергией порядка 10^{-15}—10^{-16} *эрг*, что соответствует длинам волн, выражаемым десятыми долями сантиметра.

Как показывает формула (21.11), линии вращательного спектра в шкале частот лежат на равных расстояниях друг от друга, образуя так называемую вращательную полосу.

---

*) Строго говоря, разделение энергии относительного движения атомов на колебательную и вращательную является приближенным и в некоторых случаях слишком грубым.

Изучение вращательного спектра дает возможность определять моменты инерции молекул и, таким образом, позволяет судить о межатомных расстояниях и валентных углах.

Далекая инфракрасная область оптического спектра является областью, мало доступной для точных измерений. Значительно более пригодной для спектроскопических измерений является область близких инфракрасных лучей, в которой лежат частоты колебательных переходов. Если вращательные переходы сопровождаются одновременным изменением колебательного состояния, то в близкой инфракрасной части спектра получается совокупность близких линий, образующих вращательно-колебательную полосу. Благодаря добавлению колебательного кванта линии вращательных переходов как бы смещаются в более доступную измерительной технике область. Различные колебательно-вращательные переходы образуют ряд полос в спектре. Для сильно возбужденных колебательных состояний расстояния между полосами уменьшаются и в пределе получаются полосы, примыкающие к непрерывному спектру, указывающему на диссоциацию молекулы. Определение этой границы дает возможность найти энергию диссоциации молекулы значительно точнее, нежели с помощью тепловых измерений в химии.

Изучение вращательных и вращательно-колебательных уровней облегчается с помощью явления комбинационного рассеяния света, открытого одновременно Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом в Москве и В. Ч. Раманом в Калькутте в 1928 г. Явление состоит в том, что при изучении света, рассеянного жидкостями или твердыми телами, обнаруживаются спектральные линии, отсутствующие в падающем свете. Если облучение производится монохроматическим светом частоты ω_0, то в рассеянном свете наблюдается ряд новых частот $\omega_0 \pm \omega_i$, расположенных симметрично по обе стороны от основной частоты ω_0 и обладающих очень малой интенсивностью по сравнению с интенсивностью рассеянного света неизмененной частоты.

По классической теории явление комбинационного рассеяния состоит в том, что под действием падающего света в молекуле индуцируется переменный диполь, колебания которого накладываются на колебания электронных оболочек, сопровождающие колебания ядер. Это наложение

двух колебаний с разными частотами приводит к появлению комбинационных частот. Так как индуцированный момент зависит от поляризуемости молекулы, то, как доказывается, интенсивность основной частоты в спектре рассеяния зависит от поляризуемости, а интенсивность комбинационного рассеяния определяется изменением поляризуемости при колебании атомов.

Пусть напряженность электрического поля падающей монохроматической волны в точке, где находится рассеивающая система, имеет вид:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega_0 t. \qquad (21.12)$$

Индуцируемый дипольный момент p пропорционален напряженности поля $\mathcal{E}$:

$$p = \alpha \mathcal{E}, \qquad (21.13)$$

где α — поляризуемость системы — зависит от конфигурации ядер, т. е. для фиксированной валентной связи — от молекулярного расстояния R. Разложив α в ряд около положения равновесия R_0, имеем:

$$\alpha(R) = \alpha(R_0) + \left(\frac{d\alpha}{dR}\right)_{R=R_0}(R - R_0) + \ldots = \alpha_0 + \alpha_0'(R - R_0) + \ldots \qquad (21.14)$$

Приняв для собственных колебаний с частотой ω_i выражение вида (21.06)

$$R = R_0 + A \cos \omega_i t$$

и подставляя его в (21.14), с учетом (21.12) и (21.14), формулу (21.13) получим в виде:

$$p = (\alpha_0 + \alpha_0' A \cos \omega_i t)\, \mathcal{E}_0 \cos \omega_0 t.$$

Отсюда, по известным формулам тригонометрии

$$p = \alpha_0 \mathcal{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \alpha_0' \mathcal{E}_0 \cos(\omega_0 + \omega_i) t + \frac{1}{2} \alpha_0' \mathcal{E}_0 \cos(\omega_0 - \omega_i) t, \qquad (21.15)$$

получаем колебания с частотами ω_0 и $\omega_0 \pm \omega_i$, которые и наблюдаются в рассеянном излучении.

Квантовое объяснение этого явления заключается в следующем. В акте рассеяния кванта света молекулой в результате взаимодействия может произойти ее возбуждение на более высокий энергетический уровень или же вынужденный переход на более низкий уровень, если начальное состояние было возбужденным. В результате рассеиваемый квант потеряет или приобретет вызванное переходом количество энергии и в рассеянном свете появятся новые комбинационные частоты. Измеряя эти изменения частоты, мы тем самым определяем разности энергетических уровней молекулы.

Оказывается, что наблюдаемые в комбинационном рассеянии переходы молекул являются вращательно-колебательными. Спектр рассеянного света представляет собою совокупность узких полос, расположенных вблизи линии падающего излучения, и мы можем по ним судить о вращательно-колебательных переходах, которые непосредственно наблюдаются только в инфракрасном спектре. Преимущество метода комбинационного рассеяния состоит в том, что совокупность излучаемых линий спектра рассеяния лежит в области длины волны падающего света, которая выбирается из видимой части спектра, очень удобной для измерений. Кроме того, спектры комбинационного рассеяния, в отличие от инфракрасного спектра, могут наблюдаться у любых молекул, независимо от наличия дипольного момента. При наличии инфракрасного спектра оба метода дополняют друг друга, тем более, что правила отбора разрешенных оптических переходов в спектре рассеяния и в инфракрасном спектре различны, так что, например, для молекул, обладающих центром симметрии, переходы, наблюдаемые в одном спектре, отсутствуют в другом, и наоборот. Метод комбинационного рассеяния вошел в практику химических лабораторий, занимающихся структурным анализом.

В последние годы метод комбинационного рассеяния наряду с инфракрасной методикой весьма интенсивно применяется при изучении колебаний, обусловленных межмолекулярными взаимодействиями, которые играют основную роль в образовании жидкостей и молекулярных кристаллов.

Укажем в заключение, что к настоящему времени большое значение в изучении свойств вещества приобрели методы

так называемой радиоспектроскопии, основанные на применении радиоволн. Достижения радиотехники в области малых длин волн позволили проникнуть в область спектра, недоступную оптическим методам. Некоторые результаты, полученные с помощью радиочастотного метода и позволяющие судить о тонких деталях структуры атомных и молекулярных энергетических уровней, имеют принципиальное значение для развития теории. Так, например, радиоспектроскопическим методом обнаружено в спектре атома водорода смещение уровня 2s-состояния на величину порядка $6 \cdot 10^{-18}$ *эрг*, что соответствует в оптическом переходе длине волны 30 *см*. Измерения показали также, что магнитный момент электрона не точно равен магнетону Бора, а отличается примерно на одну тысячную его величины. Эти два открытия сыграли важную роль в развитии квантовой теории в последние годы.

§ 22. Потенциальные кривые и электронные переходы

При рассмотрении вращательных и колебательных переходов, проявляющихся в инфракрасных спектрах молекул, принималось, что электронное состояние молекулы не изменяется. Так как молекула, подобно атому, обладает рядом возбужденных состояний, различающихся состоянием электронной оболочки, то процессы поглощения и испускания света могут сопровождаться изменением электронного состояния. Поглощаемые или испускаемые при этом частоты имеют порядок величины оптических частот атомных спектров и могут наблюдаться в видимой и ультрафиолетовой областях. Каждому электронному состоянию соответствует определенная зависимость электронной энергии от конфигурации атомов. В случае двухатомной молекулы имеется, следовательно, набор различных функций E (R), т. е. ряд потенциальных кривых (рис. 47). Горизонтальные асимптоты кривых определяют энергию продуктов диссоциации молекулы в данных электронных состояниях. Продуктами диссоциации могут быть как нейтральные атомы, так и ионы в различных возбужденных состояниях. Сами потенциальные кривые могут или обладать минимумом, указывающим наличие равновесия ядер в возбужденном состоянии, или же быть отталкивательного типа.

Так, в теории молекулы водорода мы получили, соответственно двум классам симметрии волновой функции, две потенциальные кривые с общей горизонтальной асимптотой, дающей сумму энергий нейтральных атомов в основном состоянии. Если бы при построении молекулярной функции, хотя бы по методу Гейтлера—Лондона, мы использовали атомные функции возбужденных атомов, то получили бы

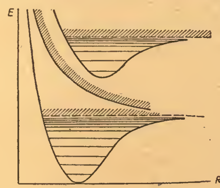


Рис. 47. Потенциальные кривые двухатомной молекулы.

потенциальные кривые возбужденных электронных состояний молекулы.

Каждый электронный уровень стабильной молекулы обладает набором дискретных колебательных уровней, граничащих с областью сплошного спектра. В отталкивательных электронных состояниях значения энергии относительного движения атомов образуют только сплошной спектр (см. рис. 47). Учитывая еще энергию вращательного движения, мы можем окончательно полную энергию E молекулы составить из трех частей: электронной энергии E_e, энергии E_v относительных колебаний ядер и энергии E_r вращения молекулы:

$$E = E_e + E_v + E_r. \qquad (22.01)$$

Различные потенциальные кривые обладают минимумами различной глубины и на различных расстояниях R_0. Отсюда силы взаимодействия атомов и моменты инерции молекул,

а следовательно, колебательные и вращательные частоты в различных электронных состояниях также различны.

Электронные переходы сопровождаются возможными изменениями вращательного и колебательного состояний и

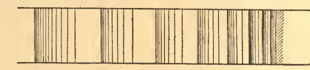


Рис. 48. Электронно-колебательный спектр поглощения.

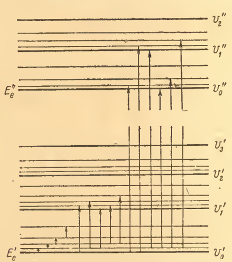


Рис. 49. Схема колебательных и вращательных уровней двух электронных состояний двухатомной молекулы.

приводят к появлению электронных полос в видимом и ультрафиолетовом спектрах. На рис. 48 изображен электронно-колебательный спектр поглощения, состоящий из ряда вращательных полос; каждая полоса соответствует определенному колебательному переходу, а вся система полос относится к одному электронному переходу.

Следующий рис. 49 представляет качественную схему энергетических уровней двухатомной молекулы и возмож-

ных оптических переходов. На этой схеме изображены два электронных уровня E_e' и E_e'', распадающихся на колебательные и вращательные подуровни, различаемые квантовыми числами v и r. Три типа переходов — вращательные, колебательные и электронные — обозначены стрелками различной длины. Частоты этих переходов в действительности разнятся значительно больше, чем длины стрелок. На рисунке нельзя соблюсти одинаковый масштаб для всех трех типов переходов: длины волн видимой части спектра выражаются стотысячными долями сантиметра, вращательно-колебательные спектры лежат в близкой инфракрасной области, т. е. в области длин волн порядка десятитысячных долей сантиметра, и чисто вращательные переходы дают длины волн, доходящие до десятых долей сантиметра.

В многоатомных молекулах картина электронных переходов очень усложняется, так что спектроскопическое исследование и интерпретация спектров чрезвычайно затруднены. Здесь одновременно с усложнением теоретической классификации состояний возникают экспериментальные затруднения по той причине, что бо́льшая часть электронных спектров носит диффузный характер. Спектральные линии обычно или сильно размыты или вообще образуют сплошной спектр. Такой характер оптических электронных спектров молекул вызывается, главным образом, наличием отталкивательных или мало устойчивых состояний. Так, переходы из квантованных колебательных уровней стабильного состояния в состояние, соответствующее отталкивательной кривой, приводят к диссоциации молекулы и дают сплошной спектр (рис. 50 *а*).

Отметим одно существенное свойство электронных переходов, заключающееся в том, что в силу того же различия скоростей движения электронов и ядер, которое дает возможность разделения энергии молекулы на электронную энергию и энергию движения ядер, электронные переходы происходят настолько быстро, что при этом межъядерные расстояния не успевают заметно измениться (принцип Франка — Кондона). Поэтому на графиках потенциальных кривых электронные переходы изображаются вертикальными стрелками. Электронный переход между двумя состояниями с устойчивой потенциальной кривой может также

привести к диссоциации молекулы и появлению сплошного спектра. Это произойдет в том случае, если конец стрелки, указывающий переход на графике, попадет в область потенциальной кривой, лежащую выше горизонтальной асимптоты (рис. 50 *б*), т. е. в область сплошного спектра энергии колебаний. Это чаще всего может иметь место в поглощении, так как обычно минимумы потенциальных кривых возбу-

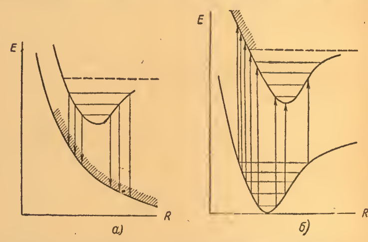


Рис. 50. Электронные переходы в молекуле, дающие сплошной спектр: *а* — переход из устойчивого состояния в отталкивательное, *б* — переход между двумя состояниями, обладающими минимумом потенциальной кривой.

жденных состояний смещены в сторону увеличения R по сравнению с положением минимума основного состояния.

Кроме всего сказанного, встречаются случаи пересечения потенциальных кривых одной связи, имеющие место в двухатомных молекулах *). В точках пересечения может произойти переход из одного электронного состояния в другое без излучения. Если величина энергии колебания превышает значение энергии, отвечающее горизонтальной

*) В случае многоатомных молекул электронная энергия зависит от многих параметров и геометрически может быть представлена поверхностью в многомерном пространстве; здесь нужно говорить о пересечении таких поверхностей.

асимптоте потенциальной кривой (это всегда имеет место, когда конечное электронное состояние отталкивательного типа — см. рис. 51 *а*), то молекула распадается (рис. 51 *а*, *б*).

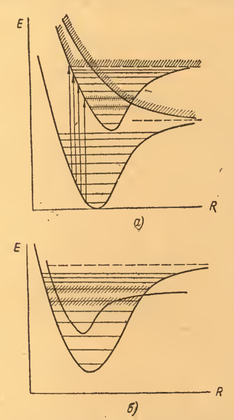


Рис. 51. Различные типы пересечения потенциальных кривых.

Наличие таких переходов без излучения сказывается в уменьшении числа переходов с излучением, т. е. в соответствующем ослаблении интенсивности спектров. Самые линии при этом также размываются (явление предиссоциации).

Недостаточная изученность электронных переходов имеет следствием то, что эта область свойств молекулы в настоящее время сравнительно мало связана с химическими проблемами.

§ 23. Энергия активации

Во всех предыдущих параграфах мы совершенно не касались вопроса о механизме образования молекул. Между тем определение устойчивости химического соединения не может решаться чисто статически, так как в практических условиях протекания реакций распад молекул и образование новых соединений из составных частей старых определяются столкновениями атомов и молекул. Так, при очень высоких температурах все молекулы практически являются неустойчивыми. Отыскание условий эксперимента, определяющих нужное направление реакции, представляет собою одну из повседневных задач химии. От квантовой теории в этом случае требуются вероятностные предсказания конечных результатов столкновений. Знание вероятностей различных реакций при столкновении позволило бы далее с помощью кинетической теории определить интересующие химика скорости этих реакций.

Вычисление указанных вероятностей представляет очень трудную задачу квантовомеханической теории столкновений, не получившую общих решений даже в простых случаях. Практически при анализе механизма химических реакций принято пользоваться эмпирическим уравнением Аррениуса, которое выражает скорость k химической реакции как функцию температуры в форме

$$k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}. \qquad (23.01)$$

Постоянная E_A называется энергией активации данной реакции; коэффициент k_0, как мы увидим далее, зависит от числа столкновений.

Этой эмпирической формуле можно дать и теоретическое обоснование, в котором выясняется смысл постоянных k_0 и E_A. Пусть, например, рассматривается процесс образования молекул AC и BD в смеси молекул AB и CD. Для того чтобы в результате столкновения AB и CD произошла реакция обмена с образованием молекул AC и BD, необ-

ходимо, чтобы атомы сталкивающихся молекул пришли в достаточно близкое соприкосновение. Химические силы взаимодействия между насыщенными молекулами являются силами отталкивания. Так, например, по методу электронных пар энергия взаимодействия молекул AB и CD, каждая из которых удерживается одиночной связью, выражается приближенной формулой

$$W = K_{ac} + K_{ad} + K_{bc} + K_{bd} - \frac{1}{2}(A_{ac} + A_{ad} + A_{bc} + A_{bd}). \quad (23.02)$$

Первые четыре слагаемых представляют кулоновские интегралы, а следующие четыре члена — обменные интегралы взаимодействия между электронами разных молекул. Значки внизу обозначают принадлежность взаимодействующей пары к определенным атомам (рис. 52). Так как величина энергии взаимодействия определяется в основном обменными интегралами и так как с уменьшением расстояний все интегралы по абсолютной величине возрастают, то отрицательный знак перед обменными интегралами означает возрастание потенциальной энергии сближающихся молекул, т. е. их взаимное отталкивание. Следовательно, для их сближения нужно преодолеть отталкивательные силы, т. е. затратить некоторую минимальную энергию, которая и определяет энергию активации E_A. Эта энергия доставляется за счет тепловой энергии, т. е. энергии поступательного, а также колебательного и вращательного движений молекул.

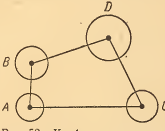


Рис. 52. Конфигурация атомов промежуточного комплекса в реакции обмена двухатомных молекул.

Согласно закону распределения Максвелла — Больцмана, мы можем заключить, что из всех столкновений лишь некоторая доля их, в среднем равная $\approx e^{-\frac{E_A}{RT}}$, происходит с энергией, превышающей энергию активации.

Так как обычно энергию активации выражают в тепловых единицах на граммоль вещества, то и в формуле максвелло-больцмановского распределения по энергии постоянную Больцмана умножают на число Авогадро, т. е. заменяют газовой постоянной R. Итак, согласно определению вероятности, $e^{-\frac{E_A}{RT}}$ дает вероятность того, что сталкивающиеся молекулы обладают энергией, достаточной для преодоления отталкивательных сил. Наглядные соображения показывают, что результат столкновения может зависеть не только от энергии, но и от относительной ориентации молекул во время столкновения. Так, например, если в момент столкновения молекул AB и CD линии их связей лежат на одной прямой, то такая конфигурация не будет выгодной для осуществления реакций обмена. Если даже сблизившиеся атомы A и C образуют молекулу, то удаленные атомы B и D, будучи пространственно разделены вновь образовавшейся молекулой AC, не могут соединиться вместе. Следовательно, в этом случае процесс образования молекулы сопровождается появлением пары свободных атомов B и D, т. е. требует сравнительно большой энергии на диссоциацию молекул AB и CD. Наиболее выгодным в смысле реакции обмена между сталкивающимися молекулами AB и CD будет расположение их в форме четырехугольника $ABDC$, вершинами которого явились бы соответствующие атомы. В общем случае любой реакции мы можем представить ее вероятность в форме $fe^{-\frac{E_A}{RT}}$, где множитель f определяет зависимость вероятности от относительной ориентации сталкивающихся молекул. Усредняя f по различным возможным ориентациям и умножая далее на число столкновений в единицу времени, мы получим формулу для скорости реакции в виде (23.01); множитель k_0, следовательно, выражает так называемый стерический усредненный коэффициент, умноженный на число столкновений.

Формулу (23.01) можно переписать также в виде

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}. \tag{23.03}$$

Строго говоря, k_0 зависит и от энергии сталкивающихся частиц, т. е. от температуры, но, по сравнению с экспонен-

циальной, эта зависимость менее существенна, так что график зависимости $\ln k$ от $\frac{1}{T}$ выражается прямой линией. Наклон этой прямой дает возможность вычислить энергию активации.

В действительности реакции не являются простыми, а происходят по более сложным схемам. Наличие обратимых, цепных, гетерогенных реакций, влияние поверхности, явления катализа, протекание реакций различными путями — все это сильно осложняет задачу выяснения механизма химических процессов. Теоретическая оценка энергий активации позволяет в ряде случаев указать истинный ход протекания реакций, который среди всех возможных путей реакции с различными промежуточными стадиями требует наименьшей энергии активации.

Метод электронных пар, с помощью которого получена формула (23.02), иллюстрирующая наличие потенциального отталкивательного активационного барьера в реакции обмена, не может применяться для расчета энергии активации. В процессе химических реакций происходит разрушение старых связей и образование новых. Эта перестройка связей совершается непрерывным образом во время столкновения, и в промежуточной стадии процесса мы должны рассматривать всю систему взаимодействующих атомов как одну комплексную молекулу. Состояние промежуточного комплекса, естественно, не может быть изображено определенной валентной схемой, и квантовомеханическая теория позволяет рассматривать его как результат наложения возможных валентных схем в смысле построения соответствующей волновой функции.

Возвратимся к предыдущему примеру реакции обмена между двумя двухатомными молекулами. Промежуточный комплекс представляет собою совокупность четырех одновалентных атомов A, B, C и D (рис. 52). В начальной стадии столкновения существование двух отдельных молекул позволяет пользоваться валентной схемой $A—B$, $C—D$, соответствующей нулевому значению суммарного спина. В конечной стадии в результате реакции получаются две новые молекулы $A—C$, $B—D$, суммарный спин которых также равен нулю. Отсюда мы заключаем, что промежуточное состояние также характеризуется суммарным спином, рав-

ным нулю, тем более, что электростатическое взаимодействие электронов не может изменить ориентацию спинов. Двумя валентными схемами исчерпывается совокупность независимых спиновых состояний четырех электронов с нулевым спином. Не изображенная на рис. 52 третья возможная схема $A—D$, $B—C$ осуществляется перекрещиванием валентных штрихов и потому не является независимой от первых двух. Поэтому волновая функция четырехэлектронной задачи с нулевым спином может быть представлена в общем виде как комбинация двух функций, описывающих две независимые валентные формулы:

$$\psi = c_1 \psi_{A-B,\, C-D} + c_2 \psi_{A-C,\, B-D}. \qquad (23.04)$$

Коэффициенты c_1 и c_2, определяемые из условия минимума, будут зависеть от конфигурации атомов: при изменении конфигурации в направлении реакции обмена коэффициент c_1 по абсолютной величине уменьшается до нуля, а коэффициент c_2 соответственно возрастает, начиная от нуля.

Наложение двух независимых валентных формул приводит, как уже утверждалось в § 17, к квадратному уравнению для энергии W взаимодействия, наименьший корень которого представляется формулой:

$$W = K - \left\{ \frac{1}{2} [(A_{ab} + A_{cd} - A_{ac} - A_{bd})^2 + (A_{ac} + A_{bd} - A_{ad} - A_{bc})^2 + (A_{ad} + A_{bc} - A_{ab} - A_{cd})^2] \right\}^{\frac{1}{2}}. \qquad (23.05)$$

Здесь буквой K ради краткости обозначена сумма кулоновских интегралов:

$$K = K_{ab} + K_{ac} + K_{ad} + K_{bc} + K_{bd} + K_{cd}. \qquad (23.06)$$

Если вычислить кулоновские и обменные интегралы как функции соответствующих междерных расстояний, то формула (23.05) дает возможность определить энергию взаимодействия комплекса при любом относительном расположении атомов.

Исследуем формулу (23.05) несколько подробнее в различных стадиях столкновений. Напомним, что кулоновские интегралы не играют заметной роли в химических силах

и потому при качественном исследовании формулы можно ограничиться рассмотрением обменных интегралов. В начальной конфигурации молекулы AB и CD удалены одна от другой, так что практически как кулоновские, так и обменные интегралы взаимодействия атомов, относящихся к разным молекулам, отсутствуют, и энергия химических сил представляется суммой обменных интегралов A_{ab} и A_{cd}:

$$W = A_{ab} + A_{cd}. \tag{23.07}$$

При сближении молекул возникают силы отталкивания, т. е. энергия конфигурации повышается. Пока расстояние между молекулами AB и CD велико по сравнению с межатомными расстояниями в самих молекулах, в формуле (23.05) интегралы A_{ab} и A_{cd} будут велики по сравнению с остальными четырьмя обменными интегралами в силу экспоненциальной зависимости их от расстояния. Приближенно извлекая корень в (23.05), в этом случае получаем для энергии формулу:

$$W = A_{ab} + A_{cd} - \frac{1}{2}(A_{ac} + A_{ad} + A_{bc} + A_{bd}), \tag{23.08}$$

которая как раз отвечает методу электронных пар. Сравнение этой формулы с (23.07) действительно показывает повышение энергии, так как обменные интегралы сами по себе имеют отрицательные значения. Сближение молекул имеет следствием дальнейшее повышение энергии конфигурации. Когда расстояние между всеми атомами будет одного порядка, соответствующие обменные интегралы также будут приблизительно одинаковы и, согласно формуле (23.05), будут взаимно компенсироваться. Таким образом, конфигурация, соответствующая промежуточному состоянию, обладает наиболее высоким значением энергии. Конфигурация, соответствующая образованию молекул AC и BD, может быть описываема снова одной валентной схемой. Действительно, если расстояние между этими молекулами будет велико, из шести обменных интегралов относительно большими останутся только A_{ac} и A_{bd} и из формулы (23.05) снова приближенным извлечением корня получаем:

$$W = A_{ac} + A_{bd} - \frac{1}{2}(A_{ab} + A_{ad} + A_{bc} + A_{cd}). \tag{23.09}$$

Это выражение также получается методом электронных пар для валентной схемы $A—B$ и $B—D$. Наконец, при очень большом удалении молекул их взаимодействие исчезает и остается лишь энергия связей отдельных молекул AC и BD:

$$W = A_{ac} + A_{bd}. \qquad (23.10)$$

Рис. 53. Схема потенциального барьера в реакции обмена.

Энергетическую схему процесса обмена представим графически (рис. 53). Рисунок изображает тот случай, когда реакция обмена

$$AB + CD \rightarrow AC + BD$$

является экзотермической и, следовательно, требует меньшей энергии активации, нежели обратная реакция.

В качестве второго примера рассмотрим реакцию замещения

$$C + AB \rightarrow CA + B.$$

В промежуточном состоянии имеется совокупность трех одновалентных атомов (рис. 54). Формулу энергии для этого случая можно получить, полагая в четырехэлектронной задаче атом D удаленным на бесконечность. Тогда в (23.05) надо положить равными нулю все кулоновские и обменные интегралы, содержащие в индексе букву d. В результате остается

$$W = K - \left\{ \frac{1}{2} \left[(A_{ab} - A_{ac})^2 + (A_{ac} - A_{bc})^2 + (A_{bc} - A_{ab})^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}, \qquad (23.11)$$

Рис. 54. Конфигурация трех атомов в реакции замещения.

где K выражает сумму трех кулоновских интегралов:

$$K = K_{ab} + K_{ac} + K_{bc}. \qquad (23.12)$$

Снова, как и в четырехэлектронной задаче, в случае предельных конфигураций формула (23.11) переходит в формулы, получаемые методом электронных пар.

Анализ выражения (23.11) позволяет также указать наиболее выгодную относительную ориентацию сталкивающихся и разлетающихся молекул, т. е. такой путь сближения и удаления, который требует наименьшей энергии. Пусть, например, расстояния R между атомами A и B, а также между A и C, т. е. R_{ab} и R_{ac}, фиксированы. Тогда изменение в энергии может происходить только при изменении расстояния R_{bc}. Выражение, стоящее под знаком корня в (23.11), должно быть при этом сделано возможно большим. Мы можем переписать его в виде

$$A_{ab}^2+A_{ac}^2-A_{ab}A_{ac}+A_{bc}^2-(A_{ab}+A_{ac})A_{bc}.$$

Здесь переменным остается лишь интеграл A_{bc} и, следовательно, необходимо потребовать, чтобы разность $A_{bc}^2-A_{bc}(A_{ab}+A_{ac})$ была как можно большей. Когда все три межатомных расстояния приблизительно одинаковы, сумма двух членов $A_{ab}+A_{ac}$ по абсолютной величине превышает абсолютную величину члена A_{bc} и потому рассматриваемая разность является отрицательной. Следовательно, при этих условиях ее наибольшее значение соответствует наименьшему абсолютному значению интеграла A_{bc}. Значит, расстояние R_{bc} должно быть большим насколько возможно при заданных R_{ab} и R_{ac}, т. е., как нетрудно видеть, для атома C энергетически наиболее выгодно приблизиться к атому A вдоль направления межъядерной оси молекулы AB. При этом сближении атом B будет отталкиваться от A в направлении той же оси, и при достаточном сближении C и A, т. е. при сильном отталкивании A и B, образуется новая молекула AC.

Аналогично, рассмотрение формулы (23.05) дает возможность установить наиболее выгодный путь сближения двух молекул AB и CD, который определяет энергию активации реакции обмена.

Говоря о различных стадиях столкновения, мы в строгом смысле под этим подразумевали лишь различные конфигурации атомов и не учитывали кинетическую энергию их движения, которая существенна в кинетике реакций. Рассмотрение задачи было чисто статическим. Подобные формулы были положены в основу полуэмпирического метода расчета теплоты активации. Из опытных данных о частотах валентных колебаний атомов, как мы уже отмечали, можно

построить потенциальную кривую для каждой пары атомов, т. е. определить приближенно энергию $W = K + A$ как функцию межядерного расстояния. Для того чтобы отсюда определить в отдельности кулоновский и обменный интегралы, Г. Эйрингом было постулировано для всех пар постоянное соотношение $\frac{K}{A} = \frac{7}{43}$. На основе этого приема удалось оценить энергии активации многих реакций в хорошем согласии с опытом и в ряде случаев предсказать определенный механизм протекания реакции. Так, например, в соответствии с опытом расчет показывает, что реакция между молекулами водорода и хлора с образованием HCl, равно как и реакция бромирования водорода, имеют атомный механизм, в то время как реакция между водородом и иодом является бимолекулярной.

В некоторых случаях теория предсказывает одновременное наличие двух механизмов одной реакции, если энергии активации обоих путей приблизительно одинаковы.

§ 24. Силы межмолекулярного взаимодействия

Химические силы между нейтральными атомами убывают с расстоянием экспоненциально и потому на расстояниях R порядка от 3 до 6 Å и далее, в зависимости от размеров электронной оболочки, практически не играют роли. На этих расстояниях между атомами и молекулами появляются силы притяжения иной природы, которые убывают с увеличением расстояния как $\frac{1}{R^7}$, а при уменьшении расстояния переходят в химические отталкивательные силы. Существование этих сил прежде всего обнаружено в отклонении поведения реальных газов от законов идеального газа и учитывается, например, в уравнении состояния Вач-дер-Ваальса в форме добавочного давления $\frac{a}{V^2}$ и объемной поправки b. Отсюда произошло название межмолекулярных сил ван-дер-ваальсовыми.

Ван-дер-ваальсовы силы могут привести к образованию слабо связанных соединений атомов и молекул, не обладающих свободными валентностями. Энергия связи таких соединений выражается десятыми или даже сотыми долями

электрон-вольта. Межмолекулярными силами являются также силы сцепления в жидкостях. Оценка энергии взаимодействия молекул в жидкости, произведенная по данным о теплоте испарения за вычетом работы расширения при испарении, дает величины, которые значительно меньше энергий химических реакций. Далее известны многие твердые тела, в структуре которых можно различать отдельные молекулы. Теплота возгонки, или сублимации, в этих случаях указывает на то, что силы сцепления в этих телах малы по сравнению с химическими силами и не в состоянии разрушить химическую связь атомов внутри отдельной молекулы.

В квантовомеханической теории взаимодействия атомов мы почти не упоминали о поляризуемости электронных оболочек и дипольных силах, если не считать нескольких замечаний об индуцированных дипольных моментах и их взаимодействии в случае типичной ионной связи. Такое пренебрежение допустимо в области действия химических сил и оно соответствует первой стадии приближенного расчета, в которой мы пользуемся атомными волновыми функциями, хотя в действительности электронные оболочки атомов искажаются при их сближении. Роль взаимной деформации электронных атомных оболочек, учитываемой лишь во втором приближении квантово-механических методов расчета, становится наиболее существенной на расстояниях, на которых исчезают химические силы. Оказывается, что в основе ван-дер-ваальсовых сил лежат как раз эти явления взаимной поляризации и дипольные взаимодействия. Конечно, разделение химических и ван-дер-ваальсовых сил в некоторой степени является условным, ибо, строго говоря, в основе тех и других лежат одни и те же электрические силы взаимодействия электронов и ядер. Точный квантовомеханический расчет должен дать энергию взаимодействия атомов как некоторую функцию межъядерных расстояний, справедливую при любых их значениях. В области малых значений R, близких к нулю, она должна бесконечно возрастать как $\frac{1}{R}$, в области средних значений, соответствующих равновесным расстояниям стабильных образований, она должна давать силы экспоненциального притяжения или отталкивания, которые мы называем химическими,

и на больших расстояниях — притяжение, которое мы называем ван-дер-ваальсовым. По причине математической трудности задачи мы рассматриваем эти различные области в отдельности, используя в каждом случае упрощения, допустимые только в данной области.

В теории межмолекулярных сил прежде всего возникает необходимость учета взаимодействия постоянных дипольных моментов, которыми, в отличие от атомов, могут обладать молекулы. Если две молекулы обладают диполями $\mathfrak{p}_1$ и $\mathfrak{p}_2$, то эти диполи оказывают один на другой ориентирующее действие, так как разноименные концы диполей притягиваются, а одноименные отталкиваются. Результирующая сила их взаимодействия, обратно пропорциональная четвертой степени расстояния между молекулами, зависит от относительной ориентации диполей и может быть, в зависимости от этого, или притягивающей, или отталкивательной. Взаимно ориентирующее действие стремится создать конфигурацию, соответствующую притяжению, но тепловое движение молекул, как поступательное, так и вращательное, непрерывно нарушает эту ориентацию. В результате конкуренций этих воздействий устанавливается некоторое динамическое равновесие ориентаций и средняя энергия взаимодействия диполей. Эта средняя энергия за редкими исключениями выражается простой формулой

$$\varepsilon_k = -\frac{2}{3}\frac{p_1^2 p_2^2}{kTR^6}. \qquad (24.01)$$

Здесь k — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура. Ориентационное взаимодействие диполей, называемое эффектом Кеезома, при обычных температурах составляет значительную часть общего взаимодействия полярных молекул, обладающих большим дипольным моментом, как, например, H_2O, NH_3 и т. п.

Силовое воздействие дипольной молекулы на другую молекулу производит деформацию электронной оболочки последней и приводит к возникновению у нее индуцированного дипольного момента, который определяется поляризуемостью α оболочки и напряженностью $\mathcal{E}$ индуцирующего поля, создаваемого постоянным диполем. Энергия взаимодействия этих диполей, постоянного и индуцированного, пропорциональна произведению моментов диполей

и обратно пропорциональна кубу расстояния между ними [см. (20.05)]. Напряжение поля, создаваемого диполем, пропорционально величине момента диполя и обратно пропорционально кубу расстояния $\mathscr{E} \sim \frac{p}{R^3}$. Тогда на основании (20.02) и (20.05) и после усреднения по всевозможным ориентациям индуцирующей молекулы получается для энергии взаимодействия полярных молекул с диполями p_1 и p_2 и поляризуемостями α_1 и α_2 дополнительный к (24.01) член

$$\varepsilon_D = -\frac{\alpha_1 p_2^2 + \alpha_2 p_1^2}{R^6}. \qquad (24.02)$$

Индукционное взаимодействие, называемое эффектом Дебая, обычно мало́ по сравнению с ориентационным, за исключением случая взаимодействия между полярной и слабо полярной молекулой с большой поляризуемостью. Если, например,

$$p_2 \gg p_1 \text{ и } \alpha_1 \gg \frac{p_1^2}{kT}, \text{ то имеем } |\varepsilon_D| \gg |\varepsilon_k|.$$

Поляризационная энергия взаимодействия неполярных молекул обычно не учитывается, так как она убывает с расстоянием сильнее чем $\frac{1}{R^6}$ и потому слишком мала.

Рассмотренные электростатические эффекты имеют место лишь для полярных молекул и не объясняют межмолекулярных сил в других случаях. В действительности все молекулы и атомы, даже обладающие такой совершенной сферической симметрией электронных оболочек как инертные газы, обнаруживают силы взаимодействия, что доказывается, например, способностью всех газов конденсироваться. Установлено также, что силы сцепления дипольных молекул не исчерпываются классическим электростатическим взаимодействием. Квантовая механика открыла существование иного вида межмолекулярного взаимодействия, которое в дальнейшем было названо дисперсионным. Мы не будем здесь рассматривать квантовомеханическую теорию возмущений, так как нужные нам формулы второго приближения, о котором мы упоминали в начале параграфа, имеют очень сложный вид. Ограничимся приведением результатов вычисления. Вычисление энергии взаимодей-

ствия молекул на больших расстояниях дает в первом приближении классическую формулу взаимодействия постоянных диполей, которая после усреднения по возможным ориентациям диполей приводится к выражению (24.01). Таким образом, эффект Кеезома в квантовой механике получается в том же первом приближении, которое применяется в теории химической связи. Далее, поправка второго приближения для энергии может быть разбита на две части, одна из которых в точности соответствует эффекту Дебая взаимной поляризации дипольных молекул, т. е. совпадает с формулой (24.02). Вторая часть имеет очень сложный вид (бесконечная сумма выражений, содержащих множители, характерные для формулы дисперсии света, откуда и самое название дисперсионных сил), но при условии малости первой части, т. е. индукционного эффекта, может быть приближенно представлена в простой форме, полученной впервые Лондоном:

$$\varepsilon_Л = -\frac{3}{2} \cdot \frac{J_1 \cdot J_2}{J_1 + J_2} \cdot \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{R^6}. \qquad (24.03)$$

Здесь J_1 и J_2 — постоянные усреднения бесконечной суммы, приближенно равные потенциалам ионизации данных молекул.

Дисперсионные силы для большинства молекул составляют главную часть межмолекулярного взаимодействия; даже для сильно полярных молекул они одного порядка величины с ориентационными силами.

Метод вычисления межмолекулярных сил по квантовой механике основывается на предположении малости размеров электронных оболочек молекул по сравнению с расстоянием между молекулами и потому формулы (24.01)—(24.03) неприменимы для малых расстояний R, при которых имеет место заметное перекрывание электронных оболочек разных молекул.

Появление дисперсионных сил, наряду с электростатическими силами взаимодействия постоянных и индуцированных диполей, аналогично выделению обменных интегралов в теории химических сил в том смысле, что как те, так и другие появляются лишь при квантовомеханическом рассмотрении и не могут быть получены на основе чисто классических представлений. Наглядное представление

о характере дисперсионных сил можно получить, заменяя атом или молекулу моделью электронных вибраторов, т. е. периодически очень быстро колеблющихся диполей. Такие диполи в каждый момент притягиваются или отталкиваются в зависимости от мгновенной относительной ориентации. Слабое взаимодействие диполей, не искажая орбит движения, синхронизует нулевые колебания вибраторов, благодаря чему между ними возникает притяжение.

Весьма важным свойством дисперсионных сил является отличающая их от классического взаимодействия диполей аддитивность. Мы в свое время указали, что при рассмотрении ионных кристаллов можно пренебрегать поляризацией, так как деформирующие действия, испытываемые ионом со стороны окружающих его ионов, взаимно компенсируются. Это же будет справедливо по отношению к действию полей дипольных молекул и к взаимодействию самих диполей. Действительно, притяжение двух диполей к третьему чаще всего сопровождается их взаимным отталкиванием. Энергия же дисперсионного взаимодействия двух молекул не влияет на энергию их взаимодействия с другими молекулами и в результате дисперсионная энергия совокупности N близких молекул складывается аддитивно из взаимодействий $\frac{N(N-1)}{2}$ пар молекул. Поэтому в твердых телах и в жидкостях, где классические силы в значительной мере компенсируются, роль дисперсионных сил становится еще более существенной.

Наличие дисперсионных сил используется в теории не только молекулярных, но и атомных и даже ионных кристаллических решеток, а также в теории сил адсорбции.

ГЛАВА VI

МЕТОД ЛКАО И МОДЕЛЬ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

В квантовомеханических расчетах свойств сложных молекул наиболее широкое применение получил метод, использующий построение одноэлектронных молекулярных функций (молекулярных орбит *)) МО в форме линейных комбинаций атомных функций (орбит) — метод ЛКАО. К этому методу тесно примыкает другой простой метод, основанный на физической модели свободных электронов, ранее применявшейся в теории металлов. В дальнейшем изложены простейшие варианты этих методов и некоторые применения, главным образом, в теории спектров и реакционной способности.

§ 25. Простой метод ЛКАО и π-электронное приближение

Рассмотрим молекулу, составленную из некоторого числа атомов с общим числом N электронов. Обозначим через $V(x, y, z)$ полную потенциальную энергию любого электрона, входящего в состав молекулы, т. е. $V(x, y, z)$ представляет собою энергию в поле всех ядер и в усредненном поле всех остальных электронов, кроме данного. Тогда в этом приближении уравнение Шредингера для одноэлектронных функций ψ_k молекулы может быть записано в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_k(x, y, z)+V(x, y, z)\psi_k(x, y, z)= \\ =E_k\psi_k(x, y, z). \quad (25.01)$$

Положим, что нам известны одноэлектронные волновые функции χ_n в изолированных атомах и будем приближенно

*) В квантовой химии слово орбита (неправильный перевод английского слова orbital) употребляется в более широком, чем обычно, смысле: оно означает и физическое понятие одноэлектронного состояния и одноэлектронную волновую функцию.

выражать одноэлектронные молекулярные функции (МО) в виде линейных комбинаций (ЛК) одноэлектронных атомных функций (АО):

$$\psi_k = \sum_n C_{kn}\chi_n. \quad (25.02)$$

Коэффициенты C_{kn} зависят от конфигурации атомов в молекуле. Функции χ_n полагаем нормированными на единицу

$$\int \chi_n^2 d\tau = 1. \quad (25.03)$$

Для интеграла перекрывания, т. е. интеграла от произведения различных атомных функций, введем обозначение

$$S_{mn} = \int \chi_m \chi_n d\tau = S_{nm}. \quad (25.04)$$

Подставим ψ_k в форме (25.02) в уравнение (25.01):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_n C_{kn} \nabla^2 \chi_n + \sum_n C_{kn} V \chi_n = E_k \sum_n C_{kn} \chi_n.$$

Теперь умножим это равенство слева на χ_m и проинтегрируем, учитывая условия нормировки (25.03). В результате, приняв обозначения

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \int \chi_m \nabla^2 \chi_n d\tau + \int \chi_m V \chi_n d\tau = \beta_{mn} = \beta_{nm} \quad (25.05)$$

и

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \int \chi_n \nabla^2 \chi_n d\tau + \int \chi_n V \chi_n d\tau = \alpha_n, \quad (25.06)$$

получаем уравнение

$$\alpha_m C_{km} + \sum_n (\beta_{mn} - E_k S_{mn}) C_{kn} = E_k C_{km}.$$

Проведя такую операцию с различными атомными функциями χ_m, где $m = 1,2,\ldots$, получим систему N алгебраических уравнений:

$$\begin{array}{l} (\alpha_1 - E_k) C_{k1} + (\beta_{12} - E_k S_{12}) C_{k2} + (\beta_{13} - E_k S_{13}) C_{k3} + \ldots = 0 \\ (\beta_{21} - E_k S_{21}) C_{k1} + (\alpha_2 - E_k) C_{k2} + (\beta_{23} - E_k S_{23}) C_{k3} + \ldots = 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ (\beta_{N1} - E_k S_{N1}) C_{k1} + (\beta_{N2} - E_k S_{N2}) C_{k2} + (\beta_{N3} - E_k S_{N3}) C_{k3} + \ldots = 0 \end{array} \quad (25.07)$$

для определения набора коэффициентов C_{km}.

Величины α_n и β_{nm}, называемые соответственно кулоновским и резонансным интегралами, в принципе могут быть вычислены, если задан вид потенциальной энергии V. Однако в количественных расчетах по методу ЛКАО обычно пользуются значениями α и β, определенными на основании спектроскопических и термохимических данных.

Из равенства нулю определителя системы (25.07) находятся N корней E_k, т. е. N одноэлектронных уровней энергии. Таким образом, в этом простейшем варианте метода ЛКАО задача нахождения одноэлектронных волновых функций и соответствующих уровней энергии, в конечном счете, сводится к решению алгебраической однородной линейной системы уравнений и вычислению корней так называемого векового уравнения, получаемого приравниванием нулю определителя, составленного из коэффициентов этой системы.

При наличии той или иной симметрии в конфигурации атомов система N уравнений распадается на несколько отдельных систем и определитель N-го порядка выражается произведением определителей меньшего порядка.

В более строгом рассмотрении для построения $V(x, y, z)$ используется идея самосогласованного поля Хартри — Фока и та часть потенциальной энергии, которая соответствует взаимодействию данного электрона с остальными, получается с помощью волновых функций этих электронов, задаваемых в виде (25.02), т. е. в конечном счете выражается также через коэффициенты C_{kn}. Поэтому вместо системы уравнений (25.07) получается система алгебраических нелинейных уравнений, аналогично нелинейным интегродифференциальным уравнениям Хартри — Фока (см. § 10). Естественно математическая задача решения уравнений значительно усложняется.

В отличие от простого метода ЛКАО этот более сложный способ носит название метода самосогласованных или антисимметризованных молекулярных орбит (АСМО).

Решение системы уравнений для большого числа электронов представляет весьма трудоемкую задачу даже в случае простого метода ЛКАО. Поэтому в конкретных задачах для сложных молекул, например углеводородов, широко применяется так называемое π-электронное приближение, состоящее в том, что из общей задачи N электронов моле-

кулы выделяется задача определения волновых функций и уровней энергии только π-электронов. Это приближение оправдывается тем, что многие свойства молекул, например, оптические уровни энергии, поляризуемость, химическое поведение в различного рода реакциях, силы межмолекулярного взаимодействия и т. п. определяются в основном наиболее слабо связанными π-электронами.

Рассмотрим сначала в качестве примера в π-электронном приближении молекулу этилена. Здесь две CH_2-группы связаны двойной связью, т. е. оба атома углерода вносят в связь по одному π-электрону. Индексами a и b будем различать атомы углерода, соответствующие им одноэлектронные атомные функции — χ_a и χ_b и коэффициенты — C_a и C_b. Система уравнений (25.07) для данного случая напишется в следующем виде

$$(\alpha_a - E) C_a + (\beta_{ab} - ES_{ab}) C_b = 0,$$
$$(\beta_{ba} - ES_{ba}) C_a + (\alpha_b - E) C_b = 0.$$

Положим сначала для упрощения интеграл перекрывания S_{ab} равным нулю. Очевидно, в силу симметричного расположения атомов углерода $\alpha_a = \alpha_b$. Для простоты написания можем опустить индексы при обозначениях α, β и S. Вековое уравнение принимает вид:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E, & \beta \\ \beta\;, & \alpha - E \end{vmatrix} = 0.$$

Отсюда получаем два значения параметра E:

$$E_1 = \alpha + \beta, \quad E_2 = \alpha - \beta$$

и два набора коэффициентов C_a и C_b, т. е. две одноэлектронные молекулярные функции

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_a + \chi_b), \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_a - \chi_b).$$

При учете интеграла перекрывания вековое уравнение принимает вид:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E, & \beta - ES \\ \beta - ES, & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

и значения E_1 и E_2 несколько изменяются:

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}.$$

Так как резонансный интеграл β, определяющий энергию π-связи (равно как и кулоновский интеграл α) отрицателен, то уровень E_1 расположен ниже уровня E_2 и в основном состоянии молекулы оба π-электрона находятся в одноэлектронном состоянии ψ_1. Первое возбужденное состояние молекулы получается при переходе одного электрона из состояния ψ_1 в состояние ψ_2 и разность энергии этих одноэлектронных состояний определяет частоту ω поглощения при первом электронном переходе

$$E_2 - E_1 = -\frac{2\beta}{1 - S} = \hbar\omega_{21}.$$

Отсюда величина резонансного интеграла, связывающего два атома углерода, может быть определена эмпирически из спектроскопических данных. Обычно в полуэмпирических расчетах принимают $\beta \cong 2{,}3$ *эв*.

Из спектроскопических данных можно оценить и кулоновский интеграл α. Потенциальная энергия V в уравнении (25.01) слагается из суммы энергий в поле различных атомных остовов. Так как атомная функция χ_a локализована вблизи остова атома с индексом a и практически обращается в нуль в области расположения других атомов, то подынтегральное выражение $\chi_a V \chi_a$ в (25.06) практически отлично от нуля только вблизи атома a, где поле остальных остовов, экранированных к тому же π-электронами, не сказывается. Поэтому величина α_a, определенная согласно (25.06) для молекулы, мало изменится, если мы потенциальную функцию V в поле молекулы заменим ее выражением в поле остова изолированного атома. В этом же случае выражение вида (25.06) дает просто величину энергии π-электрона в изолированном атоме, т. е. приблизительно энергию ионизации атома. Таким образом, интеграл α по абсолютной величине определяется приближенно ионизационным потенциалом атома.

Полагая, что в области локализации атомной функции χ_a эффективное поле V молекулы не отличается от поля остова изолированного атома, и приравнивая на этом основа-

нии абсолютную величину кулоновского интеграла α величине I энергии ионизации, мы допускаем неточность. Равенство разностей

$$\alpha_a - \alpha_b = I_b - I_a$$

будет обладать большей абсолютной точностью, так как здесь указанные погрешности в значительной степени взаимно сокращаются.

Оценку резонансного интеграла получают также из термохимических данных на основании следующих соображений, которые проведем на примере этилена. В основном состоянии молекулы сумма энергий π-электронов $2E_1$ в пренебрежении интегралом перекрывания равняется $2(\alpha + \beta)$. Представим себе мысленно, что π-связь разорвана при сохранении σ-связи. Тогда интеграл β обращается в нуль и кулоновский интеграл будет представлять энергию π-электрона в поле остова изолированного атома, т. е. согласно приведенным выше соображениям изменится очень мало. Поэтому мы можем принять, что 2β определяет энергию π-связи, т. е. разность между энергиями двойной D_d и одиночной D_s углеродной связи, т. е.

$$-\beta = \frac{1}{2}(D_d - D_s).$$

Полученная отсюда оценка оказывается заниженной по сравнению со спектроскопической. Причина расхождений вызвана тем, что в расчетах делается отождествление энергии системы с суммой энергий отдельных электронов. Как нетрудно понять, в сумму энергий отдельных электронов не входит энергия взаимодействия и учет этого обстоятельства позволяет устранить несоответствие эмпирических оценок.

В качестве следующего примера возьмем бутадиен. Обозначим атомы углерода цифрами 1, 2, 3, 4. Будем считать, как обычно принимается в простом методе ЛКАО, резонансные интегралы отличными от нуля только для соседних атомов, так как волновые атомные функции для более удаленных атомов не перекрываются. Для упрощения вычислений полагаем равными между собою все кулоновские интегралы, обменные интегралы между соседними атомами и равными нулю интегралы перекрывания. При

этих предположениях система уравнения для коэффициентов принимает вид:

$$\begin{aligned}
(\alpha - E) C_1 + \beta C_2 &= 0,\\
\beta C_1 + (\alpha - E) C_2 + \beta C_3 &= 0,\\
\beta C_2 + (\alpha - E) C_3 + \beta C_4 &= 0,\\
\beta C_3 + (\alpha - E) C_4 &= 0.
\end{aligned}$$

и вековое уравнение

$$\begin{vmatrix} \alpha - E, & \beta, & 0, & 0 \\ \beta, & \alpha - E, & \beta, & 0 \\ 0, & \beta, & \alpha - E, & \beta \\ 0, & 0, & \beta, & \alpha - E \end{vmatrix} = 0.$$

С помощью подстановки

$$\gamma = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

определитель запишется в более простом виде:

$$\begin{vmatrix} \gamma, & 1, & 0, & 0 \\ 1, & \gamma, & 1, & 0 \\ 0, & 1, & \gamma, & 1 \\ 0, & 0, & 1, & \gamma \end{vmatrix} = 0,$$

который обычным разложением по элементам строк или столбцов приводится к уравнению

$$\gamma^4 - 3\gamma^2 + 1 = 0.$$

Отсюда легко найти корни уравнения и значения E в порядке их возрастания.

$$E_1 = \alpha + \frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})\,\beta,$$

$$E_2 = \alpha - \frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})\,\beta,$$

$$E_3 = \alpha + \frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})\,\beta,$$

$$E_4 = \alpha - \frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})\,\beta.$$

Подставляя поочередно значения E_k в исходную систему уравнений нетрудно вычислить коэффициенты C. Для первых двух состояний получаем

$$C_{11} = C_{14} = C_{22} = -C_{23} = \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}},$$

$$C_{12} = C_{13} = C_{21} = -C_{24} = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}}.$$

Сумма энергий четырех π-электронов в основном состоянии молекулы, занимающих первые два уровня, равна

$$2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 2\sqrt{5}\beta.$$

Принимая во внимание соображения, высказанные выше об энергии π-связи в этилене, можно сказать, что в бутадиене π-электроны вносят $2\sqrt{5}\,\beta$ в энергию трех углеродных связей.

Естественно, что в более точном расчете следует учесть интеграл перекрытия и различие кулоновских и резонансных интегралов, вызываемое различием длин связей и положений атомов углерода.

§ 26. Заряды на атомах и порядки связей

В различного рода приложениях квантовой химии введен ряд новых понятий, строгое определение которых дается лишь в рамках того или иного приближенного метода. К таким понятиям в первую очередь относятся понятия порядка связи и заряда на атоме.

Понятие заряда на атоме на первый взгляд может показаться вполне определенным, означающим ту долю электронного заряда молекулы, которая приходится на тот или иной атом. В действительности, конечно, это разделение заряда между атомами всегда будет в некоторой степени условным, так как не существует никаких физически обоснованных критериев такого разделения. Кроме того, математическое определение заряда на атоме, которое дается в методе ЛКАО, носит несколько формальный характер и лишь приближенно, как мы покажем далее, может быть истолковано в вышеуказанном смысле.

Что же касается понятия порядка связи, то вначале оно было введено эмпирически. Не существует определения этого понятия в общей теории и поэтому оно не может считаться строго определенной физической величиной. Например, определение порядка связей, даваемое в методе наложения валентных схем, нельзя считать тождественным определению этой величины в методе ЛКАО. Если рассматривать все же порядок связи как общее понятие, независимое от частных методов, то по причине отсутствия тождественности определений, ему будет присуща некоторая неопределенность. Тем не менее, эти понятия получили широкое распространение в квантовой химии и, как мы покажем далее, оказались полезными в некоторых приложениях. В дальнейшем предполагается рассмотрение сложных молекул в π-электронном приближении.

По методу ЛКАО заряд на атоме определяется следующим образом. Пусть мы имеем молекулу, состоящую из атомов A, B, C, ..., атомные функции которых обозначаем через $\chi_a, \chi_b, \chi_c, \ldots$ Молекулярные одноэлектронные функции, как и ранее, обозначаем через ψ_k и, согласно методу ЛКАО,

$$\psi_k = \sum_b C_{kb}\chi_b. \tag{26.01}$$

Введем числа заполнения g_k; g_k равно числу электронов, находящихся в состоянии, описываемом функцией ψ_k, и может равняться нулю, единице или двум. Согласно этому определению сумма всех чисел заполнения равна числу рассматриваемых в задаче электронов N:

$$\sum_k g_k = N. \tag{26.02}$$

Тогда заряд q_a на атоме A определяется формулой

$$q_a = \sum_k g_k C_{ka}^2. \tag{26.03}$$

Это выражение можно приближенно истолковать как заряд сконцентрированный в некоторых условных границах атома (в единицах электронного заряда). Определим сначала заряд как интеграл от плотности вероятности всех занятых

состояний по некоторому объему V_a, приходящемуся на долю атома A:

$$q_a = \int\limits_{V_a} \sum_k g_k \psi_k^2 d\tau.$$

Подставляя сюда выражение (26.01), получаем

$$q_a = \sum_k g_k \int\limits_{V_a} \left(\sum_b C_{kb} \chi_b \right)^2 d\tau = \sum_k g_k \int\limits_{V_a} \sum_b \sum_c C_{kb} C_{kc} \chi_b \chi_c d\tau = \\ = \sum_k g_k \sum_b \sum_c C_{kb} C_{kc} \int\limits_{V_a} \chi_b \chi_c d\tau.$$

Полагая приближенно, что в области V_a отлична от нуля только одна функция χ_a, в сумме по b и c отличным от нуля будет только интеграл при $b = c = a$, равный единице по условию нормировки. В результате получается выражение (26.03).

С этой же степенью приближения, полагая интегралы перекрытия S_{ab} при $b \neq a$ равными нулю, докажем, что сумма зарядов на всех атомах равна числу N электронов. По условию нормировки одноэлектронных функций

$$\int \psi_k^2 d\tau = 1. \tag{26.04}$$

Подставляя сюда ψ_k из (26.01), вычисляем

$$\int \left(\sum_b C_{kb} \chi_b \right)^2 d\tau = \int \sum_a C_{ka} \chi_a \sum_b C_{kb} \chi_b d\tau = \\ = \sum_a \sum_b C_{ka} C_{kb} \int \chi_a \chi_b d\tau = \sum_a \sum_b C_{ka} C_{kb} S_{ab}.$$

Интеграл S_{ab} равен нулю при $b \neq a$ и единице при $b = a$; поэтому двойная сумма превращается в простую и мы получаем

$$\int \psi_k^2 d\tau = \sum_a C_{ka}^2 = 1. \tag{26.05}$$

Вычислим теперь сумму зарядов на атомах

$$\sum_a q_a = \sum_a \sum_k g_k C_{ka}^2 = \sum_k g_k \sum_a C_{ka}^2.$$

Отсюда, на основании (26.05), сумма по a равна единице, а оставшаяся сумма по k равна числу N согласно (26.02).

Порядок p_{ab} связи между атомами A и B определяется по формуле

$$p_{ab} = \sum_k g_k C_{ka} C_{kb}. \tag{26.06}$$

В π-электронном приближении эта формула определяет так называемый порядок подвижной связи, и для получения порядка P_{ab} полной связи прибавляется порядок σ-связи, принимаемый равным единице:

$$P_{ab} = 1 + p_{ab} = 1 + \sum_k g_k C_{ka} C_{kb}. \tag{26.07}$$

Трудно придать наглядный физический смысл определению (26.06). Отметим сначала некоторое формальное свойство: если положить в формуле (26.06) $b = a$, то она переходит в формулу (26.03) заряда на атоме. Далее можно сказать, что в какой-то условной мере p_{ab} характеризует плотность заряда на связи $A—B$ в области перекрытия функций χ_a и χ_b. Некоторым оправданием определения служит то обстоятельство, что расчеты порядка связи по формуле (26.07) обычно находятся в соответствии с химическими представлениями о кратных и дробных связях. Так, если подсчитать по (26.07) порядок связи $C = C$ в молекуле этилена, используя найденные в предыдущем параграфе коэффициенты ЛКАО, то получается точно целое число два, как и следует по химической формуле двойной связи. π-электронные заряды на обоих атомах углерода равны единице.

Аналогичные расчеты проведем также для бутадиена, пользуясь результатами предыдущего параграфа. Для заряда на атоме 1 получаем

$$q_1 = 2C_{11}^2 + 2C_{21}^2 = 1.$$

Равными единице получаются заряды и на остальных атомах. Для порядков подвижных связей имеем

$$p_{12} = 2C_{11}C_{12} + 2C_{21}C_{22} = 2\,\frac{1+\sqrt{5}}{5+\sqrt{5}} = 0{,}88,$$

$$p_{23} = 2C_{12}C_{13} + 2C_{22}C_{23} = \frac{1+\sqrt{5}}{5+\sqrt{5}} = 0{,}44,$$

$$p_{34} = 2C_{13}C_{14} + 2C_{23}C_{24} = p_{12} = 0{,}88.$$

Эмпирическое определение порядка связи было основано на различии длин углеродных связей при различной кратности. Длины одиночных связей углерод — углерод относительно мало изменяются от соединения к соединению и лежат около значения 1,54 Å. Длины двойных связей находятся вблизи 1,34Å и длины тройных связей — около 1,20Å. Интерполируя между этими тремя точками зависимость длины связи от ее порядка, можно каждой углеродной связи по экспериментальному значению ее длины приписать численное значение порядка связи.

По существу и теоретическое определение порядка связи основывалось на этой зависимости. Известно, что образование химической связи сопровождается концентрацией электронной плотности в межатомной части пространства и что при переходе от одиночных связей к кратным электронный заряд на линии связи увеличивается, а длина связи уменьшается. Поэтому определение порядка связи должно быть связано с некоторой хотя бы условной характеристикой плотности заряда на линии связи между атомами и воспроизводить целочисленные значения для одиночной и кратных связей. Этим условиям удовлетворяет, как мы видели, определение порядка связи, даваемое в методе ЛКАО. Это определение позволяет теперь, наоборот, вычислять теоретически длины связей. Существует несколько полуэмпирических формул, связывающих длины связей L_{ab} с их порядком p_{ab}. Одна из распространенных формул такого рода имеет вид

$$L_{ab} = L_s - \frac{L_s - L_d}{p_{ab} + k(1 - p_{ab})} p_{ab}. \qquad (26.08)$$

Здесь L_s и L_d — длины одиночной и двойной связей соответственно и k — эмпирический параметр, который подбирается так, чтобы, например, теоретическое значение длины одной из связей совпадало с опытным.

Применимость этой формулы иллюстрируется табл. 2, где для молекулы нафталина приведены экспериментальные и вычисленные значения длин различных связей. Данные о порядках связей вычислялись по методу ЛКАО с антисимметризованной функцией молекулы и учетом взаимодействия электронов в π-электронном приближении. Нумерация атомов дана на рис. 55.

Из таблицы видно, что вычисленные значения несколько больше экспериментальных, но воспроизводят правильно их последовательность.

Таблица 2

Нумерация связей	$L_в$, Å	$L_э$, Å
1—2	1,376	1,363
9—10	1,408	1,393
2—3	1,420	1,404
1—9	1,428	1,424

В заключение этого параграфа получим формулу, которая выражает сумму энергий π-электронов молекулы через заряды на атомах, порядки связей и энергетические интегралы.

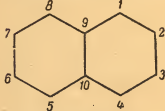


Рис. 55. Нумерация атомов в молекуле нафталина.

Как мы видели ранее, энергии E_k одноэлектронных состояний вычисляются как корни векового уравнения. Можно получить для E_k явное выражение через коэффициенты ЛКАО. Напишем среднее значение энергии в состоянии ψ_k по известному определению (см. (8.08))

$$E_k = \int \psi_k \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\psi_k + V\psi_k\right) d\tau. \qquad (26.09)$$

Подставим ψ_k в виде ЛКАО (26.01) и переставим порядок суммирования и интегрирования; тогда получаем

$$E_k = \sum_a \sum_b C_{ka} C_{kb} \int \chi_a \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\chi_b - V\chi_b\right) d\tau.$$

При суммировании по b выделяем случаи $b = a$, когда интеграл будет кулоновским интегралом α_a, от случаев $b \neq a$, в которых имеем резонансный интеграл β_{ab}. Окон-

чательно получаем

$$E_k = \sum_a C_{ka}^2 \alpha_a + \sum_a \sum_b C_{ka} C_{kb} \beta_{ab} \qquad (26.10)$$
$$(b \neq a)$$

или, введя ограничение $a < b$ во второй сумме,

$$E_k = \sum_a C_{ka}^2 \alpha_a + 2 \sum_a \sum_b C_{ka} C_{kb} \beta_{ab}. \qquad (26.10')$$
$$(a < b)$$

Составим теперь сумму энергий всех π-электронов молекулы

$$\sum_k g_k E_k = \sum_k g_k \sum_a C_{ka}^2 \alpha_a + 2 \sum_k g_k \sum_a \sum_b C_{ka} C_{kb} \beta_{ab}$$
$$(a < b)$$

и, переставив порядок суммирования, получим

$$\sum_k g_k E_k = \sum_a \alpha_a \sum_k g_k C_{ka}^2 + 2 \sum_a \sum_b \beta_{ab} \sum_k g_k C_{ka} C_{kb},$$
$$(a < b)$$

Отсюда, на основании (26.03) и (26.06),

$$\sum_k g_k E_k = \sum_a q_a \alpha_a + 2 \sum_a \sum_b p_{ab} \beta_{ab}. \qquad (26.11)$$
$$(a < b)$$

Эта формула позволяет получить критерии реакционной способности для реакций замещения в углеводородах,

§ 27. Модель свободных электронов в применении к сложным молекулам

Математические трудности квантовомеханической теории электронных состояний молекул приводят к поискам таких простых методов, которые передавали бы правильно основные свойства некоторых классов химических соединений с использованием сравнительно простых математических средств. Этим условиям в применении к аромати-

ческим системам и к молекулам с сопряженными связями удовлетворяет получивший развитие в последние годы метод свободных электронов (СЭ) или, другими словами, металлическая модель сложных молекул.

Идея о том, что условия, в которых находятся участвующие в связях электроны молекул, близки к условиям, имеющим место в твердых телах и, в частности, в металлах, высказывалась многими учеными. Так, для объяснения анизотропии магнитной восприимчивости ароматических соединений бензола, нафталина и др. было высказано предположение, что валентные электроны атомов передвигаются свободно по периметрам колец этих молекул, создавая кольцевые электрические токи. Или, например, передача влияния заместителя по цепочке атомов в молекулах с сопряженными связями может быть объяснена также как результат подвижности π-электронов вдоль этих связей.

Неоднозначность распределения двойных связей в структурных формулах соединений также отображает тот факт, что волновые функции π-электронов в этих молекулах не локализованы в определенных связях, а распространяются по всей сетке сопряженных связей. Отсюда, естественно, возникла мысль об использовании в расчетах свойств этих молекул методов, применяемых в теории металлов, и, в первую очередь, метода свободных электронов (СЭ).

Простейшей и тем не менее правильно передающей ряд свойств моделью металла является модель потенциального ящика. Согласно этой модели принимается, что валентные электроны атомов, образующих металлическую решетку, передвигаются свободно внутри куска металла, отражаясь от его поверхности и уподобляясь, таким образом, электронному газу в ящике с непроницаемыми стенками. Уравнение Шредингера для электрона, находящегося в прямоугольном потенциальном ящике, имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)=E\psi \qquad (27.01)$$

для

$$0\leqslant x\leqslant l_1,\quad 0\leqslant y\leqslant l_2,\quad 0\leqslant z\leqslant l_3,$$

где l_1, l_2 и l_3 — линейные размеры ящика. Непроницаемость стенок ящика означает, что на его границах потенциальная

энергия становится бесконечно большой и волновая функция должна обращаться в нуль.

Уравнение (27.01) допускает разделение переменных

$$\psi(x, y, z) = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z) \tag{27.02}$$

и сводится к трем обыкновенным уравнениям

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{d^2\psi_1}{dx^2} &= E_1\psi_1, \quad 0 \leqslant x \leqslant l_1, \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{d^2\psi_2}{dy^2} &= E_2\psi_2, \quad 0 \leqslant y \leqslant l_2, \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{d^2\psi_3}{dz^2} &= E_3\psi_3, \quad 0 \leqslant z \leqslant l_3, \end{aligned}\right\} \tag{27.03}$$

где

$$E = E_1 + E_2 + E_3, \tag{27.04}$$

с граничными условиями вида

$$\left.\begin{aligned} \psi_1(0) &= \psi_1(l_1) = 0, \\ \psi_2(0) &= \psi_2(l_2) = 0, \\ \psi_3(0) &= \psi_3(l_3) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{27.05}$$

Решая первое из уравнений (27.03) получаем

$$\psi_1(x) = A\sin k_1 x + B\cos k_1 x, \tag{27.06}$$

где

$$k_1^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E_1.$$

Из условий (27.05) получаем

$$B = 0, \quad k_1 l_1 = n_1\pi, \quad \text{где} \quad n_1 = 1, 2, 3, \ldots$$

Отсюда имеем квантованные уровни энергии

$$E_1 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ml_1^2}n_1^2 \tag{27.07}$$

и нормированные на единицу волновые функции

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{l_1}}\sin\frac{n_1\pi}{l_1}x. \tag{27.08}$$

Аналогично решаются и остальные уравнения (27.03) и окончательно получаем

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m}\left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2}\right). \tag{27.09}$$

Для дальнейшего существенно отметить одно обстоятельство. Основное состояние определяется квантовыми числами $n_1 = n_2 = n_3 = 1$. Допустим теперь, что потенциальный ящик имеет сильно вытянутую в одном направлении форму, например, пусть $l_1 \gg l_2, l_3$. Тогда первые возбужденные состояния будут отличаться от основного только изменением квантового числа n_1 при $n_2 = n_3 = 1$. Действительно, согласно (27.09) в силу относительной малости величин l_2 и l_3 изменение квантовых чисел n_2 и n_3 будет соответствовать очень большим изменениям энергии, т. е. энергетически высоким возбужденным состояниям. Иными словами, частоты поперечных колебаний частицы будут много больше частот продольных колебаний. Энергетически низшие состояния электрона будут различаться только изменениями продольного движения, описываемого функцией $\psi_1(x)$, при неизменных $\psi_2(y)$ и $\psi_3(z)$, описывающих поперечные движения. Это положение имеет место не только для потенциального ящика прямоугольной формы; например, при движении частицы внутри вытянутого цилиндра мы также можем ограничиться рассмотрением продольной части волновой функции в описании низших стационарных состояний. Существенны здесь лишь большая протяженность ограниченной потенциальными стенками области пространства в направлении одной из координат и возможность выделения соответствующей части волновой функции.

Такая одномерная модель свободных электронов была с успехом использована для расчета частот длинноволновых электронных переходов в молекулах с подвижными π-электронами.

Потенциал поля, создаваемого атомными остовами и σ-электронами, принимается постоянным вдоль системы π-связей. В простейших расчетах взаимодействие π-электронов не учитывается и связи считаются выравненными. Так, например, в случае цепочек из углеродных атомов с сопряженными связями π-электроны рассматриваются свободно передвигающимися в одномерном потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками на концах. (Конечно, надо иметь в виду, что для описания некоторых свойств молекул ограничение рассмотрением только продольного движения неприменимо.) Число π-электронов по одному от каждого атома углерода равно числу N этих

атомов. Обозначив через l длину одной связи, длину L потенциального ящика принимают равной Nl *). Пусть s обозначает линейную координату вдоль связей, тогда решая уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{d^2\psi}{ds^2}=E\psi, \quad 0\leqslant s\leqslant L, \tag{27.10}$$

с граничными условиями

$$\psi(0)=\psi(L)=0, \tag{27.11}$$

получаем

$$\psi_n(s)=\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi n}{L}s \tag{27.12}$$

и

$$E_n=\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}n^2, \tag{27.13}$$

где $n = 1, 2, 3.$

Размещая π-электроны по энергетическим уровням в соответствии с принципом Паули, т. е. по два на каждый уровень, получаем в основном состоянии молекулы для четного N полностью занятыми первые $\frac{N}{2}$ уровней, а для нечетного N — первые $\frac{N-1}{2}$ и один электрон на уровне с номером $n=\frac{N+1}{2}$. Тогда частоты наиболее длинноволновых полос поглощения будут соответствовать переходу электрона с полностью занятого уровня на следующий, более высокий: для четных N

$$\omega=\frac{\hbar\pi^2}{2mL^2}(N+1)=\frac{\hbar\pi^2}{2ml^2}\cdot\frac{N+1}{N^2},$$

для нечетных N

$$\omega=\frac{\hbar\pi^2}{2mL^2}\left(N+\frac{1}{2}\right)=\frac{\hbar\pi^2}{2ml^2}\cdot\frac{N+\frac{1}{2}}{N^2}. \tag{27.14}$$

В случае полиенов эти формулы дают качественное объяснение уменьшения частот длинноволнового поглощения с ростом длины цепочки, хотя количественное расхождение

*) Некоторые авторы принимают $L = (N + 1)l$.

между вычисленными и экспериментальными значениями частот может составлять десятки процентов.

Значительно лучшие результаты получены в расчетах ряда симметрических циановых красителей. Молекулы этих последних представляют собою углеродные цепочки, на концах которых расположены пятичленные или шестичленные кольца с атомами азота в одном из звеньев; в число π-электронов сопряженной системы включается один электрон иона азота N^+. В отличие от полиенов в этих молекулах имеет место выравненность связей. В табл. 3 приведено сравнение вычисленных длин волн первого электронного перехода и измеренных положений максимума длинноволнового поглощения нескольких карбоцианиновых красителей, где совпадение теоретических и опытных данных не оставляет желать лучшего.

Таблица 3

Число электронов	$\lambda_в$, Å	$\lambda_э$, Å
10	5790	5900
12	7060	7100
14	8340	8200
16	9590	9300

Другой класс молекул, к которым применяется метод СЭ, образуют соединения, содержащие замкнутые кольца из сопряженных связей и, в частности, ароматические молекулы. Проиллюстрируем метод на простейшем примере. Принимаем, что шесть π-электронов свободно передвигаются по периметру бензольного кольца, длину которого обозначим через L. Снова пользуемся уравнением (27.10), но вместо граничных условий (27.11) имеем условие периодичности (однозначности)

$$\psi(s+L)=\psi(s). \tag{27.15}$$

Этим условиям удовлетворяют два класса решений следующего вида

$$\cos\frac{2\pi n}{L}s, \quad \sin\frac{2\pi n}{L}s; \tag{27.16}$$

квантованные уровни энергии

$$E_n=\frac{4\pi^2\hbar^2}{2mL^2}n^2, \quad n=0,\ 1,\ 2,\ \ldots, \tag{27.17}$$

кроме основного ($n=0$), дважды вырождены.

При рассмотрении более сложных молекул, содержащих системы циклов или циклы с отростками, в одномерной модели появляются точки разветвления. В этих точках дополнительные условия налагаются на производные волновых функций. Снова, как и в случае цепочечных молекул, расчет дает качественное и в ряде случаев удовлетворительное количественное объяснение частот и интенсивностей электронных переходов. В табл. 4 приводится сопоставление вычисленных длин волн электронных переходов и положений максимумов полос поглощения спектра нафталина.

Таблица 4

$\lambda_в$, Å	$\lambda_э$, Å
1980	1700
2350	1960
2630	2220
2850	2860
3280	3110

Применения модели свободных электронов не ограничиваются расчетами частот и интенсивностей электронных переходов. Метод позволяет получить простое решение в ряде других задач теории молекул. Оказалось, что задачи о расчете поляризуемости и диамагнетизма π-электронов могут быть в рамках этого метода решены в конечном виде. Знание волновых функций π-электронов дает характер распределения электронной плотности вдоль связей, что, в свою очередь, позволяет оценивать дипольные моменты, а также заряды на атомах и связях, используемые в оценке реакционной способности молекул. Проводились также расчеты с помощью метода свободных электронов таких свойств, как интенсивности комбинационного рассеяния и силы межмолекулярного взаимодействия. Как правило результаты расчетов весьма близки к тем, которые получаются по методу ЛКАО. Для иллюстрации приведена табл. 5, где можно сравнить данные расчетов анизотропии диамагнитной восприимчивости сложных плоских молекул обоими методами между собою и с данными эксперимента. За единицу принята магнитная восприимчивость бензола в перпендикулярном магнитном поле.

Близкое согласие результатов применения методов СЭ и ЛКАО в большинстве приложений не является случайным. Было показано, что, несмотря на кажущееся различие исходных физических предпосылок, эти методы обнаружи-

вают вполне определенное математическое соответствие в основных схемах построения волновых функций и формулах для уровней энергии.

Таблица 5

Наименование молекулы	Метод		Эксперимент
	СЭ	ЛКАО	
Нафталин	2,011	2,219	2,06—2,11
Азулен	2,142	2,269	2,38
Пентален	—2,840	—2,526	—
Гептален	—9,495	—9,926	—
Антрацен	3,077	3,530	3,08—3,38
Стирол	0,870	0,923	0,73—1,00
Дифенил	1,777	1,876	1,74—2,00
Стильбен	1,686	1,801	1,61—1,65

Рассмотренная выше модель свободных электронов может быть улучшена посредством некоторых усовершенствований:

а) в случае неполного выравнивания связей в потенциальный ящик вводятся внутренние барьеры;

б) введение барьеров и углублений позволяет учесть влияние заместителей и индуктивное влияние различных атомов на основе значений электроотрицательности;

в) бесконечные значения потенциала на границах молекулы заменяются конечными на основе данных о потенциалах ионизации;

г) постоянный ход потенциала внутри потенциального ящика заменяется периодическим и этим самым приближается к действительному ходу потенциала вдоль связей.

Эти усовершенствования модели в ряде задач уточняют результаты расчета и в некоторых случаях позволяют объяснить и различные качественные эффекты.

§ 28. Индексы реакционной способности молекул

Разработанные к настоящему времени теоретические способы оценки реакционной способности молекул основываются на приближенных методах расчета стационарных состояний и содержат еще некоторые допущения и предпо-

ложения. Тем не менее, теоретические предсказания относительных химических активностей молекул близкого строения, характера изменения энергии активации при замене одного реагента другим или для различных положений в молекуле согласуются с опытными данными. Такие предсказания для реакций при участии молекул с сопряженными связями основываются на расчетах так называемых индексов реакционной способности молекул.

Можно указать два основных метода оценки относительных скоростей реакций, основанные на π-электронном приближении. Один из них исходит из рассмотрения промежуточного переходного комплекса, энергия которого вычисляется тем или иным способом при некоторых предположениях о его строении. Для реакции замещения в углеводородах обычно предполагается, что атом водорода и замещающий его реагент в переходном комплексе образуют σ-связи с атомом углерода, т. е. один из π-электронов уходит из сопряженной системы в связи углерод — реагент. Это означает, что атом углерода переходит из состояния sp^2-гибридизации в состояние sp^3-гибридизации и выключается из системы сопряженных связей. Этот процесс связан с затратой определенного количества энергии, названного энергией локализации (название связано с тем фактом, что в предполагаемом процессе изменения гибридизации волновая функция π-электрона, ранее распространенная на всю систему сопряженных связей, локализуется в σ-связи углерод — реагент). Предполагается далее, что это промежуточное состояние близко к состоянию, отвечающему максимуму активационного барьера реакции замещения. Отсюда заключают, что разность энергий активации в различных положениях атома углерода или при различных реагентах приблизительно равна разности энергий локализации. Таким образом, энергия локализации может служить критерием реакционной способности.

Промежуточное состояние, отвечающее выключению атома углерода из системы сопряженных связей, т. е. разрыву в сетке связей, может быть описано любым из приближенных методов квантовой химии — методом электронных пар, ЛКАО и СЭ. Результаты расчетов энергии локализации, вычисленные этими методами, хотя и не совпадают количественно, но приводят к одинаковым качественным

предсказаниям последовательности в изменении химической активности у различных атомов и различных реагентов.

Применялась и несколько иная модель переходного комплекса, в которой вычисляется понижение энергии, вызываемое дополнительным сопряжением между системой π-электронных связей молекулы и атакующим реагентом. Величина понижения энергии характеризуется некоторой условной мерой, которая называется сверхделокализуемостью атома и точное выражение которой не приводится здесь по той причине, что оно не допускает простого наглядного толкования. Это понижение энергии соответствует уменьшению энергии активации и, таким образом, увеличение сверхделокализуемости отвечает увеличению химической активности.

Переходим теперь к описанию другого основного метода расчета реакционной способности углеводородов, называемого иногда «статическим» методом или приближением «изолированной молекулы». Этот метод не рассматривает состояние активированного комплекса, а исходит из состояния изолированной молекулы и оценивает изменение энергии при атаке реагентом лишь в начальной стадии сближения. В методе ЛКАО критерии реакционной способности получаются из анализа качественного характера изменений кулоновского и резонансного интегралов при действии реагента. Если атаке подвергается некоторый атом A, то возмущение потенциального поля вблизи этого атома атакующим реагентом, в первую очередь, изменяет кулоновский интеграл α_a и резонансные интегралы β_{ab}, которые связывают атом A с его ближайшими соседями. Обозначим эти изменения через $\delta\alpha$ и $\delta\beta$. Тогда изменение суммы энергий всех π-электронов $\delta \sum_k g_k E_k$ приближенно представится на основании формулы (26.11) в следующем виде:

$$\delta \sum_k g_k E_k = q_a \delta\alpha + \sum_b p_{ab} \delta\beta. \qquad (28.01)$$

Далее на основании некоторых правдоподобных суждений о характере относительных изменений $\delta\alpha$ и $\delta\beta$ в зависимости от типа реакции путем сопоставления вели-

чин q_a и $\sum_b p_{ab}$ можно определить различия в изменении энергии π-электронов в различных положениях атаки различными реагентами. Затем делается допущение, что изменения энергии π-электронов для разных случаев имеют ту же последовательность, что и соответствующие энергии активации. (Этим самым предполагается, что различия в энергии активации реакции определяются только изменениями энергии π-электронов и все прочие виды энергии, происходящие от поляризации остовов и σ-электронов и от перекрывания электронных оболочек, изменяются почти одинаковым образом). Таким образом судят о химической активности. Поэтому заряды на атомах q_a и порядки связей p_{ab} служат индексами реакционной способности молекул (ИРС).

Иногда вместо π-электронного заряда на атоме рассматривают истинный, или полный, заряд. Если каждый атом, участвующий в сопряжении, вносит один π-электрон в сопряженную систему, т. е. атомный остаток обладает единицей положительного заряда, то истинный заряд Q_a на атоме, очевидно, будет определяться равенством

$$Q_a = 1 - q_a. \tag{28.02}$$

В случае ионных реакций поле, создаваемое реагентом, существенно скажется в первую очередь на величине кулоновского интеграла и изменение энергии системы будет определяться, главным образом, величиной $\delta\alpha$. Формула (28.01) перепишется в этом случае в виде

$$\delta \sum_k g_k E_k = q_a \delta\alpha; \tag{28.03}$$

правую часть (28.03) можно рассматривать как первый член разложения по степеням $\delta\alpha$. При этом из физических представлений следует, что приближение катионного реагента (электрофильная реакция) понижает и, наоборот, приближение анионного реагента (нуклеофильная реакция) повышает отрицательный кулоновский интеграл, т. е. в первом случае $\delta\alpha$ отрицательно, во втором — положительно. Тогда, согласно (28.03), в случае электрофильной реакции скорость реакции будет большей в положении

с бо́льшим q_a, или на основании (28.02) — с меньшим Q_a. Наоборот, в реакциях нуклеофильного типа скорость реакции будет большей при меньших q_a, т. е. при бо́льших Q_a.

В тех случаях, когда значения q_a одинаковы в ряде положений, формула (28.03) недостаточна для оценки относительной активности и ее нужно дополнить членом второго порядка малости относительно $\delta\alpha$. Коэффициент при $\delta\alpha^2$, называемый самополяризуемостью, вычисляется теоретически; по его величине можно судить об относительной реакционной способности в случае одинаковых q_a.

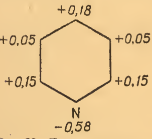


Рис. 56. Полные заряды на атомах молекулы пиридина.

Эти положения полностью подтверждены расчетами, главным образом, молекул гетероароматического типа. Рис. 56 иллюстрирует вычисленное по методу ЛКАО распределение полного заряда в молекуле пиридина, из которого в согласии с опытом следует, что электрофильные реакции обладают наибольшей скоростью в орто- и пар-положении, а нуклеофильные — в мета-положении.

В случае реакций радикального типа изменение энергии π-электронов в формуле (28.01) определяется, главным образом, вторым слагаемым и критерием реакционной способности должны служить порядки связей. В качестве индекса реакционной способности вводится сумма порядков связей $\sum_b p_{ab}$, в которых участвует данный атом A. Эта сумма носит название индекса связанной валентности атома:

$$N_a = \sum_b p_{ab}. \qquad (28.04)$$

Эта величина, очевидно, является мерой связанности атома с его соседями. Оказывается, что для всех углеводородов, когда атом углерода вносит в сопряженную систему один π-электрон, число N_a не превышает максимального значения $N_{\max} = \sqrt{3}$. Разность между $N_{\max}$ и индексом свя-

занной валентности называют индексом свободной валентности или просто свободной валентностью атома:

$$N_{max} - N_a = F_a. \qquad (28.05)$$

Если к определению связанной валентности (28.04) добавить сумму порядков σ-связей, равную трем, то N_{max} должно считать равным $3+\sqrt{3}$ и индекс свободной валентности сохраняет то же численное значение.

Величина F_a в формуле (28.05) характеризует возможность атома вступить в новую реакцию и потому с ее увеличением скорость реакции радикального типа увеличивается. С помощью формулы (28.01) этот критерий может быть обоснован следующим образом. Приближение свободного радикала к атому уменьшает его связь с соседними атомами, т. е. уменьшает по абсолютной величине резонансные интегралы β_{ab}. Иными словами, в этом случае $\delta\beta$ положительно, общая энергия π-электронов и энергия активации повышается сильнее при больших N_a, т. е. при малых F_a.

Предсказания реакционной способности, полученные на основе различных ИРС, как правило, совпадают. В качестве примера далее приводится таблица ИРС для фульвена, рассчитанная по методу ЛКАО, показывающая удовлетворительное совпадение относительного хода реакционной способности в различных положениях атома С в реакциях различного типа (см. табл. 6 и рис. 57 *а*).

Таблица 6

Положение атома	Q_a	F_a	Сверхделокализуемость		
			электрофильная	радикальная	нуклеофильная
1	+0,38	0,98	0,48	2,48	4,48
2	—0,05	0,08	0,75	0,75	0,75
3	—0,09	0,51	1,33	1,33	1,33
4	—0,07	0,44	1,07	1,07	1,07

Такие характеристики молекул, как заряды на атомах, порядки связей и свободные валентности принято указывать на структурных схемах молекул. Полные заряды атомов обозначаются цифрами около положений атомов, вдоль линий связей наносятся величины порядков связей, а у кон-

цов стрелок, исходящих из положений атомов, указывают величины свободных валентностей (см. рис. 57).

Индексы реакционной способности вычисляются и на основе других методов квантовой химии. Так, по методу свободных электронов заряд на атоме A определяется как интеграл от электронной плотности по тем отрезкам

Рис. 57. Молекулярные диаграммы фульвена (*а*), бутадиена (*б*) и пиридина (*в*), вычисленные по методу ЛКАО.

сетки сопряженных связей, которые до некоторой степени условно отнесены к данному атому A:

$$q_a = \int\limits_A \sum_k g_k \psi_k^2(s)\, ds. \tag{28.06}$$

Аналогично определяется заряд на связи AB как интеграл от плотности по отрезку между атомами A и B:

$$q_{ab} = \int\limits_{AB} \sum_k g_k \psi_k^2(s)\, ds. \tag{28.07}$$

При этом очевидно, что сумма зарядов на атомах или зарядов на связях равна числу π-электронов N:

$$\sum_a q_a = \sum_{ab} q_{ab} = N. \tag{28.08}$$

Индекс связанной валентности атома определяется как сумма зарядов на связях, в которых участвует данный атом:

$$\sum_b q_{ab} = N_a. \tag{28.09}$$

В методе наложения валентных схем определяется волновая функция ψ для всей системы π-электронов как линейная комбинация волновых функций ψ_i, отвечающих различным валентным схемам, т. е. различным сочетаниям электронных пар:

$$\psi = \sum_i C_i \psi_i. \tag{28.10}$$

Порядок связи вычисляется по формуле:

$$p_{ab} = \sum_i C_i^2 n_{abi}, \tag{28.11}$$

где C_i^2 определяет вес i-й валентной схемы в структуре молекулы, а числа n_{abi} равны единице или нулю, в зависимости от того, представлена или нет в данной i-й схеме π-связь AB.

Определение ИРС различными методами квантовой химии обычно не дает совпадающих значений, что, впрочем, и не следует ожидать, как мы уже отмечали при обсуждении порядков связей и зарядов на атомах в § 26. Тем не менее, предсказания относительных различий химической активности в конкретных расчетах разными методами обычно согласуются достаточно удовлетворительно как между собою, так и с опытом. В результате этого можно утверждать, что отсутствие строгого теоретического обоснования индексов реакционной способности компенсируется эмпирическими доказательствами их предсказательной способности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заканчивая этот краткий курс, подведем некоторые итоги, характеризующие значение и современное состояние квантовой теории. На протяжении всей книги мы старались показать, что строение и свойства атомов и молекул: структура и происхождение спектров, электрические и магнитные свойства, силы взаимодействия и химическое поведение — все это находит более или менее точное объяснение в квантовомеханической теории. Добавим к этому, что к настоящему времени достигнуты значительные успехи также в области квантовой теории твердого тела и поверхностных явлений.

Актуальной задачей современной квантовой химии является разработка квантовой динамики элементарных химических процессов. Теория стационарных состояний молекул позволяет получить лишь некоторые косвенные ответы на частные вопросы, относящиеся к области химических реакций и реакционной способности. Создание теории элементарного химического акта представляется весьма трудной задачей, и в настоящее время совершенно неясны пути ее решения. Мы можем лишь сказать, что задача состоит в разработке теории столкновений атомов и молекул, происходящих в очень сложных условиях. В настоящей книге мы вообще не касались теории столкновений, и укажем лишь здесь, что в квантовой механике разработаны эффективные методы теории парных столкновений, позволяющие вычислять вероятности различных процессов, происходящих при бомбардировке атомов или атомных ядер потоком каких-нибудь частиц. Химические реакции в конденсированной фазе происходят в условиях, где основную роль играют столкновения большого числа частиц и кратные столкновения, так как длина свободного пробега меньше радиуса действия сил. Поэтому существующая тео-

рия парных столкновений становится неприменимой в этом случае.

Блестящие успехи квантовой механики не должны закрывать нам глаза и на то обстоятельство, что в большом количестве конкретных приложений общей теории по причине математических трудностей строгого решения задачи используются приближенные методы и модели, основанные не только на общей теории, но и на некоторых частных предположениях. Точные количественные квантовомеханические расчеты удалось провести лишь для самых простейших атомов и молекул.

Это последнее обстоятельство иногда служит основанием взгляда об ограниченной применимости квантовой химии. Обычно утверждается, что квантовая механика является физической теорией и поэтому она не может отразить специфику химической формы движения. Этот взгляд мы считаем неправильным.

Многообразие явлений и процессов, находящих объяснение в квантовой механике, полное количественное совпадение теоретических результатов с экспериментом во всех тех случаях, в которых выполнены точные квантовомеханические расчеты, логическая цельность самой теории — все это убеждает нас в том, что квантовая механика является законченной теорией процессов, протекающих в электронных оболочках атомов, молекул и других систем, состоящих из ядер и электронов. В этой области явлений физика и химия практически сливаются. Условную границу между физикой и химией можно установить, приняв, что процесс перестройки электронной оболочки, связанный с объединением или разъединением атомов, есть элементарный химический процесс, а все другие формы перестройки электронных оболочек относятся к области физических явлений. Квантовая механика в принципе содержит в себе возможность правильного объяснения всех явлений, происходящих в электронных оболочках любых систем, независимо от числа входящих в систему атомов и потому она является теорией как физических, так и химических элементарных явлений.

Недооценка квантовой теории в химии объясняется еще и тем, что в большинстве приложений квантовая химия, главным образом, объясняла уже известные явления и

факты и еще в малой степени используется химиками в новых исследованиях. Это вполне понятно, если учесть малость времени существования квантовой химии и огромное количество фактов и закономерностей, накопленных за весь период развития химии и требующих объяснения в первую очередь. Овладение же квантовой теорией химиками, которое является необходимым условием плодотворного применения и развития идей квантовой химии, затрудняется сложностью математического аппарата теории и необходимостью перестройки привычных понятий и представлений.

Что же касается несоответствия между огромными возможностями количественного описания явлений, заложенными в общей теории, и сравнительно малым числом проведенных до конца точных количественных расчетов, то оно не является специфичным для квантовой механики, а присуще всем разделам теоретической физики. Так, в большинстве конкретных задач классической механики и теории электричества строгое математическое решение также наталкивается на непреодолимые математические трудности и по необходимости заменяется приближенным или качественным исследованием.

Усиленно развиваемое в последние годы конструирование и применение счетных машин делает практически выполнимыми решения многих математически трудных теоретических задач и, надо полагать, что развитие в этом направлении приведет к успехам в области конкретных приложений существующих общих теорий.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица I

Потенциалы ионизации некоторых нейтральных атомов и отрицательных ионов

(в электрон-вольтах)

Порядковый номер	Элемент	Энергия ионизации	Энергия сродства к электрону	Порядковый номер	Элемент	Энергия ионизации	Энергия сродства к электрону
1	H	13,6	0,70	16	S	10,4	2,1
2	He	24,6	0,0	17	Cl	13,0	3,7
3	Li	5,4	0,52	18	Ar	15,8	0,0
4	Be	9,3	—	19	K	4,3	—
5	B	8,3	0,13	20	Ca	6,1	—
6	C	11,3	0,91	26	Fe	7,9	—
7	N	14,5	—	29	Cu	7,7	1,0
8	O	13,6	3,1	30	Zn	9,4	—
9	F	17,4	4,1	35	Br	11,5	3,6
10	Ne	21,6	0,0	36	Kr	14,0	0,0
11	Na	5,1	0,22	37	Rb	4,2	—
12	Mg	7,6	—	47	Ag	7,6	—
13	Al	6,0	0,09	53	J	10,4	3,3
14	Si	8,1	0,61	79	Au	9,2	2,4
15	P	11,0	0,22	80	Hg	10,4	1,8

Таблица II

ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Постоянная Планка . . . $h = 6{,}6252 \cdot 10^{-27}$ *эрг · сек*

$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1{,}05444 \cdot 10^{-27}$ *эрг · сек*

Скорость света . . . . . $c = 2{,}997929 \cdot 10^{10}$ *см/сек*

Заряд электрона . . . . . $e = 4{,}8029 \cdot 10^{-10}$ *CGSE*

Масса электрона . . . . . $m_e = 9{,}1085 \cdot 10^{-28}$ *г*

Масса протона . . . . . $M_p = 1{,}6724 \cdot 10^{-24}$ *г*

Радиус первой орбиты атома водорода . . . . $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0{,}52917 \cdot 10^{-8}$ *см*

Скорость электрона на первой орбите атома водорода. . . . . $v_0 = \frac{e^2}{\hbar} = 2{,}1876 \cdot 10^{8}$ *см/сек*

Магнетон Бора . . . . $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc} = 0{,}92732 \cdot 10^{-20}$ *эрг/гаусс*

Постоянная Больцмана . $k = \frac{R_0}{N} = 1{,}3804 \cdot 10^{-16}$ *эрг/град*

Число Авогадро . . . . $N = 6{,}0247 \cdot 10^{23}$ *моль*$^{-1}$

1 *эв* $= 1{,}60207 \cdot 10^{-12}$ *эрг* $= 23{,}052$ *ккал/моль*



42 к.